

**NEUE ÜBERGANGSMETALLKOMPLEXE MIT
SCHWEFELORGANISCHEN LIGANDEN
UND DEREN OXOANALOGEN**

Franz Götzfried

1979



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551927_0013

NEUE ÜBERGANGSMETALLKOMPLEXE MIT
SCHWEFELORGANISCHEN LIGANDEN UND DEREN OXOANALOGEN

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
des
Fachbereichs Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von

Franz Götzfried

aus

Babenhausen

1979

1. Berichterstatter: Prof. Dr. W. Beck

2. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Nöth

Tag der mündlichen Prüfung: 17. Juli 1979

DISSERTATIONS- UND FOTODRUCK FRANK oHG
8 München 2, Gabelsbergerstraße 15, Tel. 2 8 0 9 0 9 0



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 1975 bis Dezember 1978 im Institut für Anorganische Chemie der Universität München durchgeführt.

Meinem Lehrer

Herrn Prof. Dr. Wolfgang Beck

danke ich herzlich für viele Anregungen, seine Unterstützung und sein stetiges Interesse am Fortgang dieser Arbeit.

Meinem Kollegen, Herrn Dr. N. Kottmair, danke ich für wertvolle Diskussionen. Den Herren Dr. M. W. Chen (Department of Chemistry, University of Wisconsin), Dr. B. Wrackmeyer und R. Rurländer (Institut für Anorganische Chemie der Universität München) bin ich für die Aufnahme von Fourier-NMR-Spektren zu Dank verpflichtet. Dank möchte ich auch aussprechen Herrn Dr. A. Lerf (Garching) für Leitfähigkeitsuntersuchungen und Herrn Dr. R. Schwerthöfer (München) für elektrochemische Messungen. Für präparative Mitarbeit im Rahmen des anorganischen Fortgeschrittenenpraktikums danke ich Frl. cand. rer. nat. A. Sebald, den Herren Dipl. Chem. Th. Gasparis und B. Herforth, und den Herren cand. rer. nat. R. Reiser und T. Voß.

Zu besonderem Dank für die zeitweilige finanzielle Unterstützung durch die Gewährung von Stipendien bin ich dem Verband der Chemischen Industrie (Chemiefonds-Stipendium) und dem Freistaat Bayern (Graduierten-Stipendium) verpflichtet.

"Wir sehen in der Natur nicht Wörter, sondern immer nur Anfangsbuchstaben von Wörtern, und wenn wir alsdann lesen wollen, so finden wir, daß die neuen sogenannten Wörter wiederum bloß Anfangsbuchstaben von anderen sind."

(Georg Christoph Lichtenberg, 1789 - 1793)

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Einleitung	1
A. Übergangsmetallverbindungen mit instabilen Schwefelverbindungen	3
1. Literaturübersicht über Metallkomplexe mit instabilen Schwefelmolekülen	3
2. Schwefel-Stickstoff-Verbindungen	6
2.1. Koordinationsmöglichkeiten	6
2.2. Reaktivität von Schwefel-Stickstoff-Verbindungen	8
2.3. Umsetzungen mit Thiohydroxylaminderivaten	10
2.3.1. N.N.N'.N'-Tetrakis(alkyl)diaminodisulfane	10
2.3.2. N.N.N'.N'-Tetrakis(acyl)diaminodisulfane	11
2.3.3. Bis(alkylidenamino)-disulfane (Thio-oximato-Komplexe)	15
2.3.3.1. Darstellung von Thio-oximato-Komplexen	15
2.3.3.2. Mögliche Isomerien	20
2.3.3.3. IR-Spektren	23
2.3.3.4. NMR-Spektren	26
2.3.3.5. Röntgenphotoelektronenspektrum von <u>25a</u>	31
2.3.3.6. Chemische Eigenschaften	31
2.3.4. Versuche zur Stabilisierung des Thiofulminat-Ions	33
2.3.5. Oxoanaloge	35
2.3.5.1. Literaturübersicht	35
2.3.5.2. Deoxygenierung von Hydroxylaminanionen mit Metallcarbonylen	36
2.4. Umsetzung von N.N'-Dibenzyl-cyclotetraschwefel-diimid (<u>33</u>) mit $(PPh_3)_2Pt(C_2H_4)$	41
3. Schwefel-Sauerstoff-Verbindungen	42
3.1. Sulfine	42
3.1.1. Einleitung	42
3.1.2. Darstellung von Sulfinkomplexen	44

	Seite
3.1.3. Bindungsverhältnisse	47
3.1.3.1. Koordinative Bindung von Thiocumulenen	47
3.1.3.2. ^{31}P -NMR-Spektren	50
3.1.3.3. ^{13}C -NMR-Spektren	54
3.1.3.4. ^1H -NMR-Spektren	61
3.1.3.5. ^{195}Pt -NMR-Spektrum von <u>36b</u>	62
3.1.3.6. Diskussion der IR-Spektren	63
3.1.4. Chemisches Verhalten	66
3.2. Untersuchungen zur Stabilisierung von Sulfenen	68
3.2.1. Einleitung	68
3.2.2. Ergebnisse	69
3.2.3. Zum Mechanismus der Sulfen-"Einschiebung" in die Metall-Wasserstoff-Bindung	71
4. Reaktionen von 1-Methyl-2.3-di-t-butyl-thiirenium-tetra- fluoroborat mit Übergangsmetallkomplexen	73
4.1. Einleitung	73
4.2. Reaktionsmöglichkeiten von Thiireniumionen	74
4.3. Untersuchte Reaktionen des Thiireniumsalzes <u>44</u>	76
4.3.1. Umsetzung mit $\text{K}^+[\text{cp}(\text{CO})_3\text{Mo}]^-$	76
4.3.2. Umsetzung mit $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$	77
4.3.3. Umsetzung mit $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$	78
4.4. Zusammenfassung	79
B. Das Verhalten von Thiokohlenstoffen und Oxokohlenstoffen gegenüber Übergangsmetallverbindungen	81
1. Oxokohlenstoffe und Pseudooxokohlenstoffe (Übersicht)	81
2. "Tetrathiolen"-Komplexe mit dem Dianion der Tetrathio- quadratsäure	84
2.1. Das Tetrathioquadratdianion, $\text{C}_4\text{S}_4^{2-}$ (<u>61</u>)	84
2.2. Zur Nomenklatur von Metallkomplexen des $\text{C}_4\text{S}_4^{2-}$ (<u>61</u>)	85
2.3. Beeinflussung der Komplexbildung durch den S-S-"Biß"	86
2.4. Zweikernige C_4S_4 -Komplexe	88

	Seite
2.4.1. Synthese	88
2.4.2. Spektroskopische Eigenschaften (IR, NMR, MS)	93
2.4.3. Polarographische und voltammetrische Untersuchung von <u>61</u> und <u>68</u>	100
2.5. Oligomere bzw. polymere C_4S_4 -Komplexe	103
2.5.1. Synthese	103
2.5.2. IR-Spektren	106
2.5.3. Elektrische Eigenschaften und mögliche Strukturen	108
3. Reaktionen von Quadratsäure mit Triphenylphosphin-Platin(0)- Verbindungen	110
3.1. Komplexchemisches Verhalten des Quadrats, $C_4O_4^{2-}$	110
3.2. Reaktion als Säure	111
3.3. Reaktion als Olefin	115
3.4. Reaktion unter Ringöffnung	117
C. Experimenteller Teil	121
1. Vorbemerkungen	121
1.1. Arbeitsmethodik	121
1.2. Physikalische Messungen	121
1.3. Analysen	122
1.4. Ausgangsmaterialien	122
2. Schwefel-Stickstoff-Verbindungen und Oxoanaloge	123
2.1. Umsetzung von $(PPh_3)_2Pt(C_2H_4)$ mit N.N'.N'-Tetra- kis(ethyl)-diamino-disulfan (<u>13a</u>)	123
2.2. Umsetzung von $(PPh_3)_2Pt(C_2H_4)$ mit $(C_2H_5)_2NSCl$	124
2.3. <u>16a</u> durch Umsetzung von $(PPh_3)_2Pt(C_2H_4)$ mit N.N'-Bis- (succinimido)-disulfan (<u>15a</u>)	124
2.4. <u>16b</u> durch Umsetzung von $(PPh_3)_2Pt(C_2H_4)$ mit N.N'-Bis- (phthalimido)-disulfan (<u>15b</u>)	124
2.5. trans-Bis(phthalimido)-bis(triphenylphosphin)- palladium(II) (<u>17</u>)	125
2.6. Umsetzungen von N-Diphenylmethylen-S-phenylcarbamoyl- sulfimid (<u>19</u>) mit $(PPh_3)_2Pt(C_2H_4)$ bzw. $Na_2Fe(CO)_4$	125

	Seite
2.7. Versuch zur Umsetzung von N-Benzoyl-S-pyrrolidinocar- bonylthiohydroxylamin (<u>21</u>) mit $(PPh_3)_2Pt(C_2H_4)$	125
2.8. Bis(fluoren-9-ylidenamino)-disulfan (<u>23a</u>)	126
2.9. Bis(di-p-tolylmethylenamino)-disulfan (<u>23c</u>) und Bis- (p-tolyl-phenyl-methylenamino)-disulfan (<u>23d</u>)	126
2.10. Reduktion von <u>23a-d</u> mit Li/NH_3 bei $-78^\circ C$	127
2.11. Bis(thiooximato)-bis(triphenylphosphin)-palladium(II) bzw. platin(II) (<u>25a-f</u>)	127
2.11.1. Durch oxidative Addition der Disulfane <u>23a-d</u> an $(PPh_3)_2ML_2$ [$M = Pd, Pt; L_2 = C_2H_4, (PPh_3)_2$]	127
2.11.2. <u>25b</u> durch Metathese zwischen $(PPh_3)_2PtCl_2$ und <u>24b</u>	127
2.12. trans-Bis(fluoren-9-ylidenamido)-bis(triphenyl- phosphin)-platin(II) (<u>26</u>)	130
2.13. Behandlung von <u>25a</u> mit benzolischer HCl	130
2.14. Umsetzung von $(Cl_2CNS)_2$ mit $Pd(PPh_3)_4$, $(PPh_3)_2Pt(C_2H_4)$ und $(PPh_3)_3RhCl$	130
2.15. Reaktion von N,N'-Dibenzyl-cyclotetraschwefeldiimid (<u>33</u>) mit $(PPh_3)_2Pt(C_2H_4)$	131
2.16. Pentacarbonyl-phthalimido- bzw. succinimido-chromat(0), -molybdat(0) und -wolfram(0) (<u>29a-c</u> und <u>30a-c</u>)	131
2.17. Tetraphenylarsonium-benzotriazolato-pentacarbonyl- wolfram(0)	132
2.18. Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(succinimido- bzw. phthalimido)wolfram (<u>32a</u> bzw. <u>32b</u>)	132
2.19. Versuch zur Deoxygenierung von 2.4.6-Trimethyl- benzoesäurenitriloxid mit $Mo(CO)_6$	132
3. Schwefel-Sauerstoff-Verbindungen ..	134
3.1. (Fluorenylidensulfin bzw. 2-Methoxy-1-naphthyl- sulfin)-bis(triphenylphosphin)palladium(0) bzw. platin(0) (<u>36a-c</u>)	134
3.2. <u>36b</u> durch Alkylidenierung von $(PPh_3)_3Pt(SO_2)$ mit 9-Silylfluorenlithium (<u>38</u>)	134
3.3. (Fluorenylidensulfin)pentacarbonylwolfram(0) (<u>37</u>)	134

	Seite
3.4. $(PPh_3)_2Pt(SO_4)$ durch Oxidation von <u>36b</u> mit m-Chlorperbenzoesäure bzw. $(PPh_3)_2PtO_2$	136
3.5. trans-Chloro-methansulfinato-bis(triphenylphosphin)-platin(II) (<u>39</u>)	136
4. Reaktionen von 1-Methyl-2.3-di-t-butyl-thiirenium-tetrafluoroborat (<u>44</u>) mit Übergangsmetallkomplexen	137
4.1. Mit $cp(CO)_3MoK$	137
4.2. Mit $Pd(PPh_3)_4$	138
4.3. Mit $Pt(PPh_3)_4$	138
5. Verhalten von Thiokohlenstoffen und Oxokohlenstoffen gegenüber Übergangsmetallverbindungen	139
5.1. Protonierung von $K_2C_4S_4$ (<u>61</u>) mit Amberlyst 15	139
5.2. Darstellung der neutralen "Tetrathiolen"-Komplexe	139
5.3. Darstellung der anionischen "Tetrathiolen"-Komplexe	140
5.4. Darstellung der kationischen "Tetrathiolen"-Komplexe	142
5.5. Darstellung der oligomeren bzw. polymeren "Tetrathiolen"-Komplexe	144
5.6. Hydrido-tris(triphenylphosphin)platin(II)-hydrogenquadrat-2 THF (<u>79</u>)	147
5.7. η^2 -Quadratsäure-bis(triphenylphosphin)platin(0) (<u>80</u>)	147
5.8. Reaktion von <u>80</u> mit Natriummethylat	148
5.9. Umsetzung von Natrium-quadrat mit $(PPh_3)_2Pt(C_2H_4)$	148
5.10. 1.1-Bis(triphenylphosphin)-dihydroxy-1-platina-cyclopentendion $\cdot$ 0.5 CH_2Cl_2 (<u>81</u>)	148
5.11. Reaktion von <u>81</u> mit Natriummethylat	149
5.12. 1.1-Bis(triphenylphosphin)-bis(trimethylsiloxy)-1-platina-cyclopentendion (<u>83</u>)	150
D. Literaturverzeichnis	151

Einleitung

Übergangsmetalle und Schwefel zeigen eine große Affinität zueinander. Die Folge davon sind eine Vielzahl von bekannten Metallkomplexen mit Schwefelliganden^{1,2,3,4)}. Eine qualitative Beschreibung der Bindung macht die hohe Bildungstendenz der Schwefel-Übergangsmetall-Verbindungen verständlich. In der Pearsonschen Säure-Base-Skala⁵⁾ werden die üblichen d^n -Übergangsmetall-Ionen und die Mehrzahl der Schwefelspezies bei den "weichen" Gruppen eingeordnet. Eine detailliertere Betrachtung berücksichtigt auch die Polarisierbarkeit des Schwefels, welche Kovalenzanteile in der Metall-Schwefel-Bindung bewirkt. Die Existenz von leeren, energetisch relativ tiefliegenden d-Orbitalen am Schwefel erlaubt dem Metall die Ausbildung einer π -Rückbindung, die ebenfalls einen Beitrag zur Stärke der Metall-Schwefel-Bindung leistet.

Das Interesse an der Übergangsmetallchemie von Schwefelliganden ist aktuell und konzentriert sich im wesentlichen auf vier Gebiete:

1. Synthese, Strukturaufklärung und Untersuchung der katalytischen Aktivität von mehrkernigen Metall-Schwefel-Komplexen^{4,6)} (Clusterverbindungen);
2. Untersuchung von biologischen Redoxsystemen die im aktiven Zentrum Übergangsmetallionen und "labilen" Schwefel enthalten: Ferredoxin⁷⁾, Nitrogenase⁸⁾;
3. Untersuchung von "eindimensionalen Leitern" als potentielle Supraleiter^{9,10,11)}. Die Arbeiten auf diesem Gebiet wurden stimuliert durch die Entdeckung der supraleitenden Eigenschaften

von polymerem $(\text{SN})_x$ ¹²⁾ und der Leitfähigkeit von Übergangsmetall-Dithiolen-Komplexen¹³⁾;

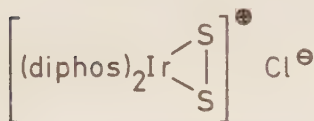
4. Stabilisierung von instabilen "Traummolekülen"¹⁴⁾ des Schwefelchemikers durch Komplexbildung mit Übergangsmetallen. Als Beispiel für eine erfolgreiche Stabilisierung sei die Fixierung von CS in den Thiocarbonylkomplexen angeführt¹⁵⁾.

In der vorliegenden Arbeit wird eine Reihe von neuen Übergangsmetallkomplexen mit stabilen und instabilen S-haltigen Liganden beschrieben. Darüberhinaus wird auch das Verhalten von einzelnen Oxoliganden gegenüber Metallkomplexen untersucht.

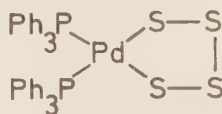
A. Übergangsmetallverbindungen mit instabilen Schwefelverbindungen

1. Literaturübersicht über Metallkomplexe mit instabilen Schwefelmolekülen

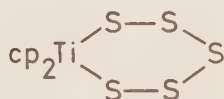
S₈-Bruchstücke, die sehr unbeständig oder gar nicht existenzfähig sind, können mit Übergangsmetallen stabile Ringsysteme bilden, wie etwa in 1¹⁶⁾, 2¹⁷⁾ oder 3¹⁸⁾. Im PtS₁₅²⁻-Ion ist das oktaedrisch koordinierte Pt-Atom zugleich Heteroatom dreier sesselförmiger Sechsringe aus je fünf Schwefelatomen und dem allen drei Ringen gemeinsamen Platinatom¹⁹⁾.



1

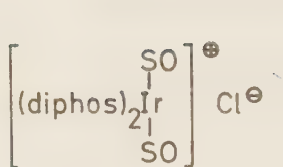
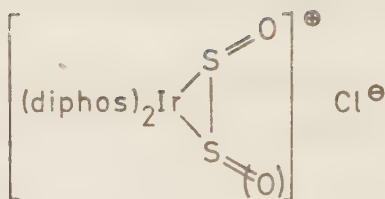


2

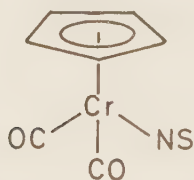
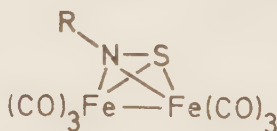


3

Die kurzlebigen Schwefeloxide, Schwefelmonoxid SO, Dischwefeldioxid S₂O₂ und Dischwefelmonoxid S₂O konnten durch partielle Oxidation des komplexgebundenen Schwefels in 1 zu den Komplexen 4, 5²⁰⁾ und 6²¹⁾ fixiert werden.

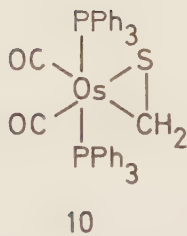
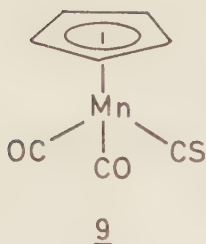
45 (6)

Thionitrosylkomplexe sind zugänglich durch Reaktion von Schwefelreagenzien mit Nitridokomplexen²²⁾. Die Umsetzung von Tri-thiazyltrichlorid, $\text{S}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$, mit $\text{Na} \left[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3 \right]$ bei -78°C führt in 21% Ausbeute zum luftstabilen Thionitrosylkomplex 7²³⁾.

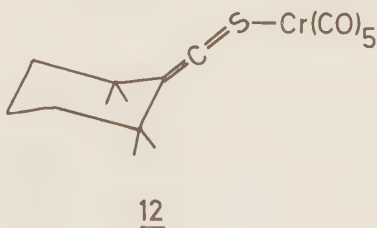
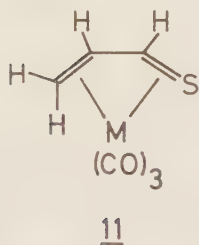
78

Die metallstabilisierten Thionitrosoverbindungen 8 werden durch Umsetzung von N,N'-Di-tert.-butyl-schwefeldiimid, $\text{Bu}^t\text{-N=S=N-Bu}^t$, bzw. Phenylsulfinylamin, Ph-N=S=O , mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ erhalten²⁴⁾.

Mit CS, das im Gegensatz zu CO unter normalen Bedingungen nicht existiert, konnte eine ganze Reihe von Komplexen dargestellt werden¹⁵⁾. Als Beispiel sei die partielle Entschwefelung von CS_2 durch $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{Cycloocten})$, die zu 9 führt, erwähnt²⁵⁾.

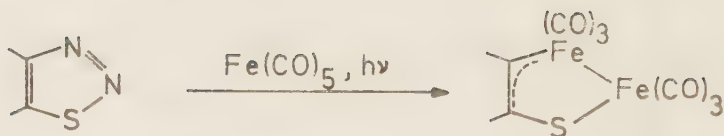


Der instabile, auch im Weltraum nachgewiesene Thioformaldehyd, CH_2S ²⁶⁾, läßt sich in Form des Osmium(0)-Komplexes 10 stabilisieren²⁷⁾. Ein weiterer Thioaldehyd, das Thioacrolein, kann durch Ringöffnung von Thiacyclobutenen mit Fe- oder Co-Carbonylen zu Komplexen der Struktur 11 erzeugt werden²⁸⁾.

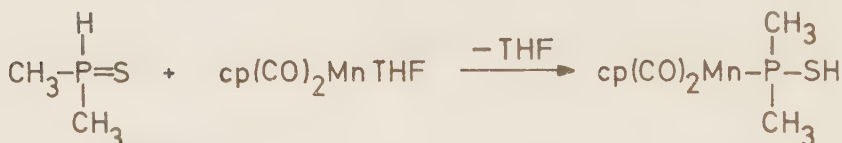


Auf die Möglichkeit zur Stabilisierung von Thioketenen weist die Darstellung von Metallcarbonylkomplexen mit sterisch gehinderten Thioketenen wie 12 hin²⁹⁾.

Schrauzer und Kisch³⁰⁾ gelang die Synthese von Komplexen mit Thioketocarbenliganden:



Die Isomerisierung sekundärer Phosphinsulfide an Carbonylsystemen von Metallen der VI. bis VIII. Nebengruppe führt zu komplexstabilisierten Thiophosphinigen Säuren³¹⁾, z.B.



2. Schwefel-Stickstoffverbindungen

2.1. Koordinationsmöglichkeiten

Da Schwefel-Stickstoff-Verbindungen zwei Atome mit freien Elektronenpaaren besitzen, stehen für eine "end on"-Koordination zwei verschiedene Donoratome als mögliche Bindungspartner zur Verfügung. Geht vom Stickstoff eine Doppel- oder Dreifachbindung aus, dann

besteht auch die Möglichkeit zu einer "side on"-Fixierung über die π -Bindung (vgl. Tabelle 1).

Tab. 1. Koordinationsweisen von S-N-Verbindungen an Übergangsmetalle

N-Hybridisierung	Beispiel	mögliche Koordinationsweisen
sp^3	R_2N-SR	Über freie Elektronenpaare des S und/oder N
sp^2	$R-N=S$	Über freie Elektronenpaare des S und/oder N η^2 über π -System
sp	NS^+	Über N/S bzw. über π -System

Durch Röntgenstrukturanalyse wurde die N-Koordination in Additionsverbindungen von S_4N_4 mit Metallchloriden, wie $TiCl_4$, bestimmt³²⁾. Die Bindung von N,N'-Schwefeldiimiden, $RN=S=NR$, an Übergangsmetalle erfolgt meist über den Stickstoff, wie in $MCl_2 [S(NBu^t)_2]_2$ ($M = Pd, Pt$)³³⁾; in $W(CO)_5(CH_3NSNCH_3)$ wurde S-Koordination festgestellt³⁴⁾. ^{14}N -NMR-Untersuchungen an Isothiazol-Komplexen mit $Cr(0)$, $Mo(0)$ und $W(0)$ ergaben das Vorliegen von N,S-Bindungsisomeren³⁵⁾. In $Ni(0)$ -Komplexen mit N-Sulfinylverbindungen, $R-N=S=O$, erfolgt Koordination über die $N=S$ -Bindung³⁶⁾, ebenso wie in Komplexen mit Thionitrosoverbindungen²⁴⁾. NS ist wie

NO über das N-Atom an das Metall gebunden²³⁾.

Für S-N-Verbindungen, die einen negativ geladenen Schwefel enthalten, ist ein eingeschränktes ambidenten Verhalten zu erwarten; hier wird im allgemeinen eine Koordination über den Schwefel erfolgen. Jedoch auch eine "side on"-Bindung über S und N erscheint möglich. In Komplexen mit anionischen N-O-Verbindungen, wie z. B. $\text{H}_2\text{N-O}^-$, wurde eine "side on"-Koordination über N und O ermittelt^{37,38)}.

2.2 Reaktivität von Schwefel-Stickstoff-Verbindungen

Zur Diskussion des Verhaltens von Schwefel-Stickstoff-Verbindungen sind drei Arten von Wechselwirkungen zwischen Schwefel und Stickstoff wichtig:

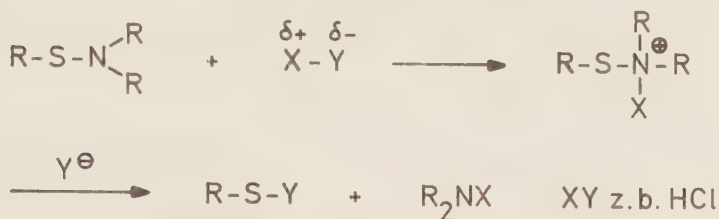
1. Wechselwirkung zwischen den freien Elektronenpaaren am Schwefel und Stickstoff (" α -Effekt");
2. Bindungspolarisierung, die aus der Differenz der Elektronegativitäten zwischen Schwefel und Stickstoff resultiert;
3. $p_\pi-d_\pi$ -Bindung zwischen Schwefel und Stickstoff.

Der " α -Effekt" führt zu einer erhöhten Nucleophilie der S-N-Verbindung und damit zu einer Destabilisierung der S-N-Bindung. Klopman et al.³⁹⁾ haben dafür den Begriff "supernucleophil" eingeführt. Der " α -Effekt" konnte bei Sulfenamiden, R-S-NR_2 , durch chemische⁴⁰⁾ und spektroskopische⁴¹⁾ Methoden nachgewiesen werden.

Die Bindungspolarisierung aktiviert die S-N-Bindung sowohl für einen nucleophilen, als auch für einen elektrophilen Angriff⁴²⁾. Beide

Reaktionsweisen führen meist zu einer Spaltung der S-N-Bindung:

a) Elektrophiler Angriff⁴³⁾



b) Nucleophiler Angriff

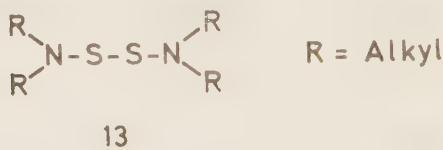


Diese hohe Reaktivität bzw. Tendenz zur Spaltung der S-N-Bindung ist auch bei Umsetzungen von S-N-Verbindungen mit Übergangsmetallkomplexen zu beachten.

2.3. Umsetzungen mit Thiohydroxylaminderivaten

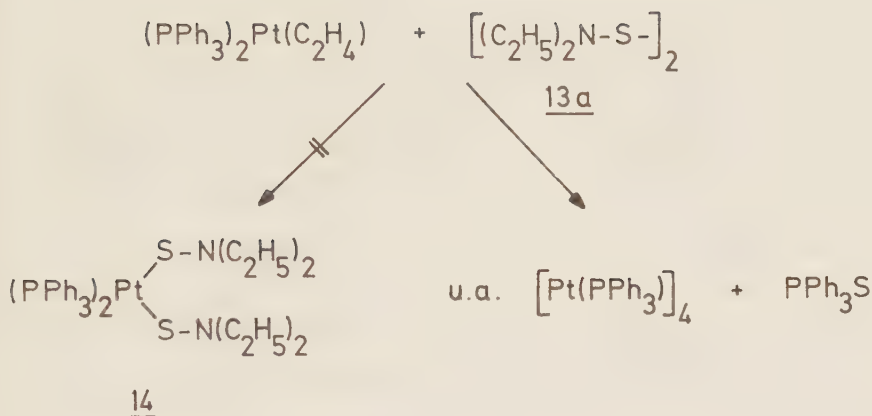
2.3.1. N.N.N'.N'-Tetrakis(alkyl)diaminodisulfane

Aus sekundären Aminen und S_2Cl_2 lassen sich leicht die N.N.N'.N'-Tetrakis(alkyl)diaminodisulfane 13 darstellen⁴⁴⁾.



Die Verbindungen 13 sind Derivate des unbekannten Thiohydroxylamins, H_2N-SH .

Die oxidative Addition der Diaminodisulfane 13 an Übergangsmetallverbindungen sollte analog der oxidativen Addition von aliphatischen und aromatischen Disulfiden an Übergangsmetallkomplexe⁴⁵⁾ unter Spaltung der S-S-Bindung und Bildung des Merkapto-Fragments, R_2NS^- , verlaufen. Durch die gleichzeitig erfolgende Koordination der beiden Fragmente könnte man so die Stabilisierung von Dialkylthiohydroxylaminanionen erreichen⁴⁶⁾ (Komplexe mit dem Phosphoranalogen, R_2P-S^- , sind stabil^{31,46)}). Die Umsetzung von $(PPh_3)_2Pt(C_2H_4)$ mit dem N.N.N'.N'-Tetrakisäthyl-diaminodisulfan 13a führt jedoch nicht zum Diäthylthiohydroxylaminanion-Komplex 14; aus dem komplizierten Produktgemisch können der braune Pt-Cluster, $[PtPPh_3]_4$ ⁴⁷⁾, und Triphenylphosphinsulfid isoliert werden.

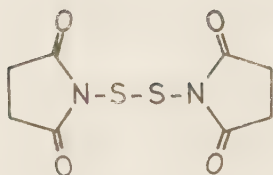
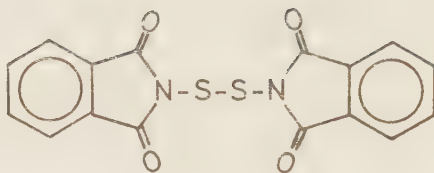


Der Einsatz des N.N.N'.N'-Tetrakis(trimethylsilyl)-diaminodisulfans⁴⁸⁾, einer potentiellen Thiohydroxylaminquelle, führte zum gleichen Ergebnis. Mit $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ erfolgt die Bildung von $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_3$ und PPh_3S . In den durchgeführten Reaktionen kommt die bekannte Fähigkeit der Aminosulfane zur Schwefelübertragung zum Ausdruck⁴⁹⁾.

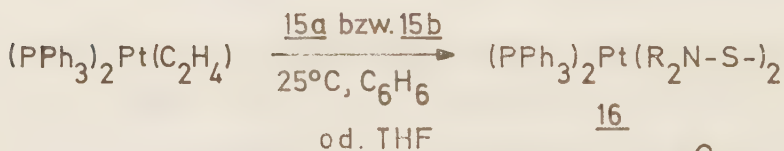
Aus dem Reaktionsgemisch der Umsetzung von $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$ mit dem Diäthylaminosulphenylchlorid, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NSCl}$, läßt sich lediglich $(\text{PPh}_3)_2\text{PtCl}_2$ isolieren.

2.3.2. N.N.N'.N'-Tetrakis(acyl)diaminodisulfane

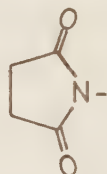
Durch den Übergang von Alkyldiaminodisulfanen zu den Acyldiaminodisulfanen ¹⁵⁵⁰⁾ sollte eine elektronische Stabilisierung der S-N-Bindung erreicht werden.

15a15b

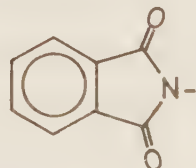
Läßt man 15a und 15b mit $(PPh_3)_2Pt(C_2H_4)$ in Benzol oder THF reagieren, so erhält man das gelbe bzw. orangerote Addukt 16a bzw. 16b.



16a: R_2N- =

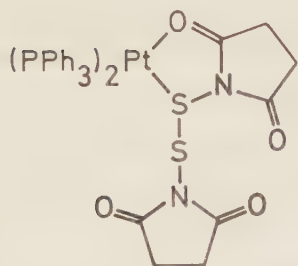


16b: R_2N- =

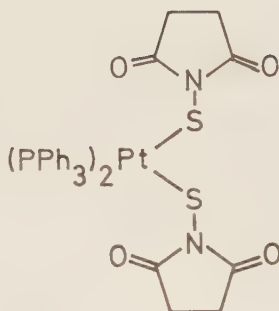


Für die Verbindungen 16a und 16b kommen zwei Strukturmöglichkeiten in Frage: Entweder die Disulfane koordinieren unversehrt an das Platin unter Ausbildung eines Chelatkomplexes (Struktur A) oder es kommt zur Spaltung der S-S-Bindung und Bildung von Diacylthio-

hydroxylamino-Komplexen (Struktur B).



A



B

16a und 16b weisen im IR-Spektrum jeweils zwei intensive $\nu(\text{C=O})$ -Banden auf (Tab. 2). Dies spricht für das Vorliegen von verschiedenen C=O-Gruppen in den Verbindungen; die Schwingung bei Wellenzahlen über 1700 cm^{-1} kann man einer unkoordinierten C=O-Valenzschwingung zuordnen, während die tieferliegende C=O-Valenzschwingung einer koordinierten C=O-Gruppe zugeschrieben werden kann.

Das ^1H -NMR-Spektrum von 16a in CDCl_3 bestätigt die IR-Befunde, die für die Struktur A sprechen. Man findet ein scharfes Signal für die "freie" Succinimidgruppe bei $\delta=2.63\text{ ppm}$ und Multipletts bei 2.41 und 1.62 ppm, die durch das Vorliegen eines AA'BB'-Spin-Systems erklärt werden können.

Die osmometrische Molmassenbestimmung von 16a in Benzol ergab mit 580 und 620 niedrigere Werte als zu erwarten (theoret. 969); offensichtlich erfolgt in benzolischer Lösung teilweise Dissoziation.

Chelatkomplexe, die ebenfalls einen OCNS-Chelatring enthalten, wurden kürzlich auch auf einem anderen Weg erhalten⁵¹⁾.

Tab. 2. $\nu(\text{CO})$ -Banden der Verbindungen 15a - 17^{a,b,c)} (cm^{-1})

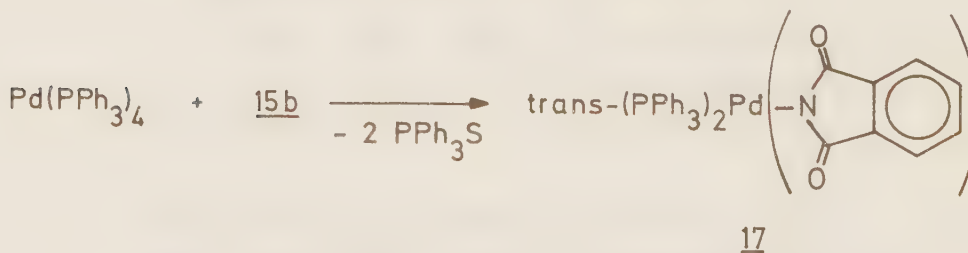
Verbindung	$\nu(\text{CO})$
<u>15a</u>	1730 st
<u>15b</u>	1741 st
<u>16a</u>	1722 st, 1633 st
<u>16b</u>	1732 m, 1660 st
<u>17</u>	1664 st

a) Fest in Nujol.

b) Schwache Banden sind nicht aufgeführt.

c) b=breit, m=mittel, s=schwach, sh=Schulter, st=stark, sst=sehr stark.

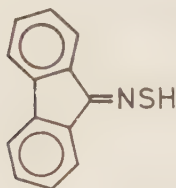
$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ dagegen entschweifelt 15b glatt unter Bildung des farblosen Phthalimidokomplexes 17. Die trans-Struktur von 17 ergibt sich aus dem IR-Spektrum durch das Fehlen einer intensiven Bande bei ca. 540 cm^{-1} ⁵²⁾



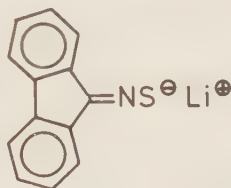
(siehe auch Abschnitt 2.3.3.3.). Imidokomplexe wurden bereits früher durch Reaktion der Imide mit Platin- und Palladium(0)-Komplexen erhalten⁵³⁾.

2.3.3. Bis(alkylidenamino)-disulfane (Thio-oximato-Komplexe)

Obwohl Oxime zu den bestbekannten Carbonylderivaten zählen, sind deren S-Analoga, die Thio-oxime, nur spärlich untersucht^{54,55}). Von Barton et al.⁵⁵) wurde erstmals ein Thio-oxim 18 bei Temperaturen unterhalb -70°C nachgewiesen; das entsprechende Lithiumsalz 24a ist unter Argon bei Raumtemperatur stabil, zersetzt sich jedoch in Lösung in eine Reihe von verschiedenen Schwefelverbindungen.



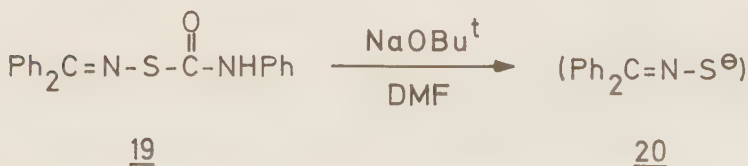
18



24a

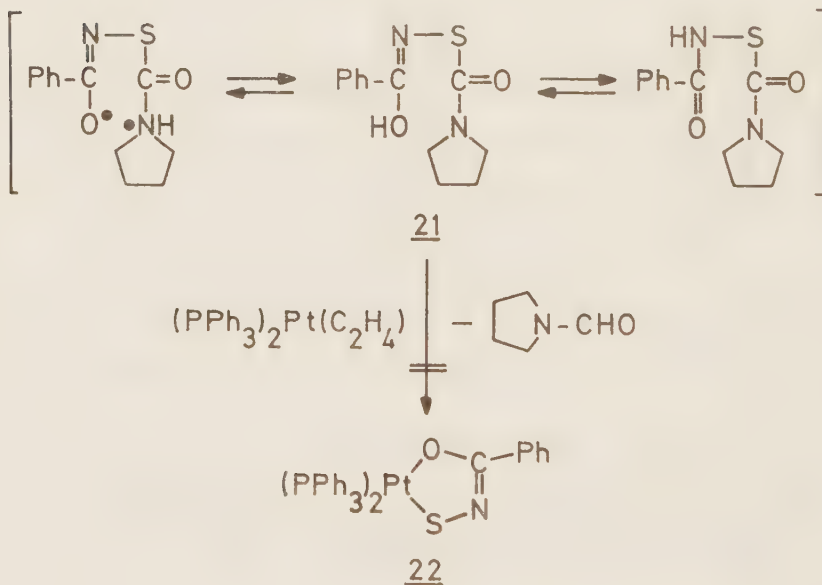
2.3.3.1. Darstellung von Thio-oximato-Komplexen

Die Behandlung des N-Diphenylmethylen-S-phenylcarbamoyl-sulfimids 19 mit Natrium-tert.-butylat in DMF erzeugt eine



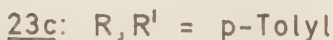
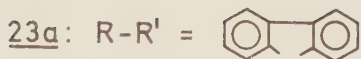
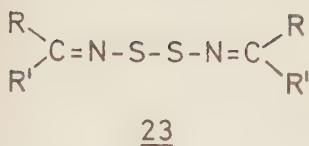
rote Farbe der Reaktionslösung, die dem Thio-oximat-Anion 20 zugeschrieben wurde⁵⁴⁾. Umsetzungen von $(PPh_3)_2Pt(C_2H_4)$ und $Na_2Fe(CO)_4$ mit 19 führten jedoch zu keinen isolierbaren Metallkomplexen.

Auch die Reaktion des N-Benzoyl-S-pyrrolidinocarbonyl-thiohydroxylamins 21⁵⁶⁾, dessen funktionelle Thio-oxim-Struktur in den tautomeren Formen erkennbar ist, mit $(PPh_3)_2Pt(C_2H_4)$ ergab nicht die gewünschte Formamid-Abspaltung

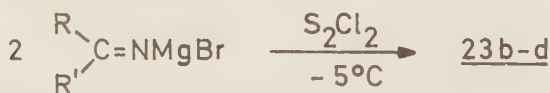


zum Chelatkomplex 22.

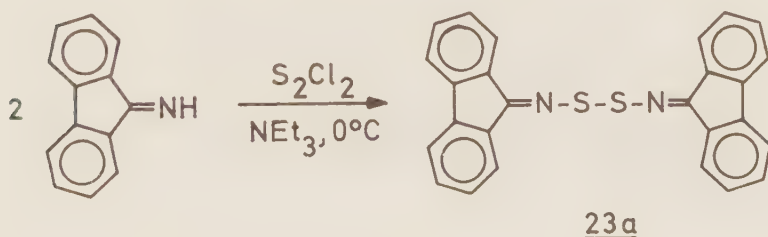
Eine weitere Verbindungsklasse, die das Thio-oxim-Gerüst enthält, sind die Bis(alkylidenamino)-disulfane 23:



Die Synthese des Bis(diphenylmethylenamino)-disulfans 23b ist in der Literatur beschrieben^{54a)}; die Darstellung von 23c und 23d erfolgte analog:

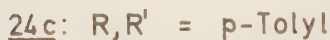
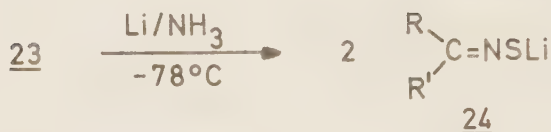


23a wurde in Abwandlung dieser Methode durch Reaktion von Fluorenimin mit S₂Cl₂ in Gegenwart von Triäthylamin hergestellt.



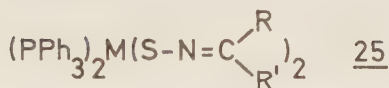
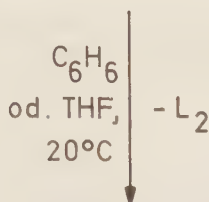
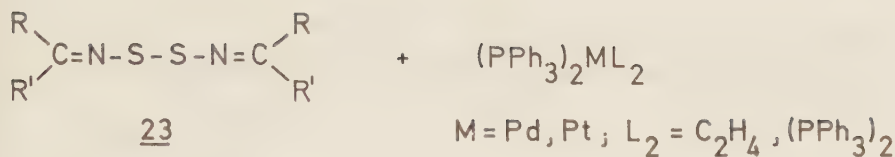
Diese Disulfide sind an der Luft stabil, gegen Alkali beständig, hydrolysieren aber mit Säuren unter Schwefelabscheidung.

Durch Reduktion mit Li/NH_3 bei -78°C gelangt man zu den Thio-oxim-Anionen 24:



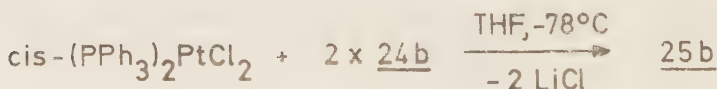
Das Anion 24a ist tiefrot⁵⁵⁾, während 24b - 24d gelbe Nadeln bilden. Es sind durchweg extrem luft- und feuchtigkeitsempfindliche, thermolabile Substanzen, die sich einer sauberen Charakterisierung durch Zersetzung entziehen.

Durch oxidative Addition der Bis(alkylidenamino)-disulfane 23 an Palladium(0)- und Platin(0)-Verbindungen erhält man unter Spaltung der S-S-Bindung in nahezu quantitativer Ausbeute die Thio-oximato-Komplexe 25:



Die gelben bis orangeroten Metallkomplexe zersetzen sich in Lösung langsam bei Luftzutritt; in festem Zustand sind die Verbindungen an der Luft und auch thermisch bis zu ihren Zersetzungspunkten stabil.

25b läßt sich auch durch Metathese bei der Umsetzung von $(PPh_3)_2PtCl_2$ mit dem Thio-oxim-Anion 24b bei tiefen Temperaturen erhalten:

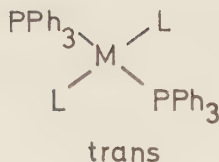
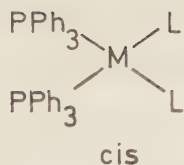


Diese Umsetzung ist zugleich ein Beweis für die tatsächlich erfolgte Spaltung der S-S-Bindung bei der oxidativen Addition der Disulfane 23 an die Pd(0)- und Pt(0)-Verbindungen.

2.3.3.2. Mögliche Isomerien

a) Cis/trans-Isomerie

Die oxidative Addition an d^{10} -Palladium(0)- und Platin(0)-Komplexe, $(PPh_3)_2ML_2$, die zu quadratisch-planaren d^8 -Komplexen, $(PPh_3)_2MX_2$, führt, kann sowohl cis- als auch trans-konfigurierte Verbindungen ergeben. Im allgemeinen wird bei Palladiumverbindungen die trans-Konfiguration beobachtet, während bei Platinverbindungen trans- und cis-Konfiguration festgestellt wurde⁵⁷⁾. So sind bei Dimercapto-bis(phosphin)-platin(II)-Komplexen cis- und trans-konfigurierte Verbindungen bekannt⁵⁸⁾. Auch für die Bis-(thio-oximato)-Komplexe 25 ist daher das Auftreten von cis/trans-Isomeren zu erwarten.

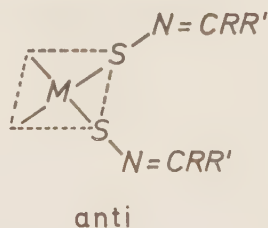
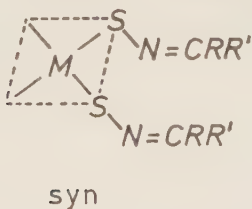


L = Thio-
oximat

b) Konformationsisomerie

Da die sperrigen Alkylidenreste in den Verbindungen 25a-f sicher senkrecht zur planaren P_2MS_2 -Koordinationssebene stehen und die sp^2 -Hybridisierung des Stickstoffs ein nichtlineares $-M-S-N=C\angle$ -Gerüst bedingt, befindet sich der $-N=C\angle$ -Rest nicht mehr in der P_2MS_2 -Ebene; der $-N=C\angle$ -Rest kann sowohl über als auch unter der P_2MS_2 -Ebene angeordnet sein. Da im Molekül zwei Thio-oximato-Liganden vorhanden sind, die diese Einstellmöglichkeit haben, besteht die Möglichkeit des Auftretens von Konformationsisomeren. Für cis- und trans-Verbindungen ergeben sich jeweils syn- und anti-Isomere.

cis



c) Z/E-Isomerie

Bei S-Aryl-thio-oximen wurden NMR-spektroskopisch die freien Aktivierungsenergien ΔG^* für die degenerierte Z/E-Isomerisierung bestimmt⁵⁹⁾:

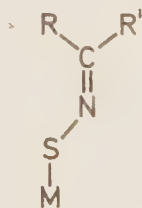


Sie liegen zwischen 13.5 und 20.2 kcal/Mol bei NMR-Koaleszenz-Temperaturen von 0°C bis 101°C.

Ist das $-\overset{|}{\text{M}}-\text{S}-\text{N}=\text{C}-$ -Gerüst tatsächlich nicht linear, sondern gewinkelt und starr, wie in Abschnitt b) erläutert, und $\text{R} \neq \text{R}'$, wie es in der Verbindung 25d der Fall ist, dann wäre die Bildung von Z/E-Isomeren möglich:



Z



E

R = Phenyl
R' = p-Tolyl

Für die syn-Konformation einer cis-Verbindung wären daher beispielsweise drei Isomere möglich.

d) Optische Isomerie

Bei den anti-Isomeren der cis-Verbindungen liegt Dissymmetrie vor: sie enthalten keine Drehspiegelachsen. In diesem Fall könnten daher zusätzlich Spiegelbildisomere bzw. Racematgemische entstehen. Wenn $R = R'$ ist, wären auch für syn-Konformationen und trans-Isomere Racemate zu erwarten.

2.3.3.3. IR-Spektren

Zur Aufklärung der Stereochemie von quadratisch-planaren Bis(triphenylphosphin)platin(II)-Komplexen mit Halogenliganden, $(PPh_3)_2PtX_2$, erwies sich die Intensität einer $\delta(PC_3)$ -Bande von Triphenylphosphin bei $550 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ als nützlich⁵²⁾. Die Intensität dieser Bande hängt stark von der Stereochemie des Komplexes ab; weist diese Bande eine deutliche Intensität auf (PPh_3 -Schwingungen bei ca. 500 cm^{-1} als interner Standard zum Intensitätsvergleich), so liegt ein cis-Komplex vor. Bei trans-Komplexen - entsprechend höherer Symmetrie - findet man nur eine geringe Intensität dieser Bande.

Tab. 3. Charakteristische IR-Absorptionen (cm^{-1}) der
Thio-oximato-Komplexe 25a-f^{a)}

<u>25a</u>	<u>25b</u>	<u>25c</u>	<u>25d</u>	<u>25e</u>	<u>25f</u>	Zuordnung
1600 s	1597 s	1607 s	1605 sh	1601 s	1596 s	
			1594 s			
1583 s	1587 s	1584 s	1584 s	1580 s	1586 s	} $\nu(\text{CC})\text{PPh}_3^{60)}$
1570 s	1571 s	1570 s	1571 s	1570 s	1572 s	
				1566 s		
1530 m	1523 s	1503 m	1501 m	1528 m	1519 s	
			1516 s			
533 st	538 st	536 st	535 st	540 s	540 s	} $\delta(\text{PC}_3)\text{PPh}_3^{52,60)}$
520 st	522 st	520 st	521 st	520 st	521 st	
511 st	511 st	511 st	512 st	509 st	511 st	
497 m	493 m	496 m	493 m	496 m	495 m	

a) Fest in Nujol.

Auch zur Strukturaufklärung der Thio-oximatokomplexe,
(PPh_3)₂MX₂ (X = Thio-oximat), kann diese Bande herangezogen werden;
sie ist hier jedoch zu etwas tieferen Wellenzahlen verschoben.
Im Bereich 540 - 490 cm^{-1} werden stets vier separierte Banden ge-
funden. Beim Übergang von den Platin(II)-Komplexen zu den
Palladium(II)-Komplexen nimmt die Intensität der Bande mit der
höchsten Wellenzahl drastisch ab (Tab. 3, Abb. 1), während die
Intensitäten der restlichen drei Banden unverändert bleiben.

Offenbar besitzen die Platin(II)-thio-oximat-Komplexe die cis-Struktur, wogegen die Palladium-Verbindungen trans-konfiguriert sind.

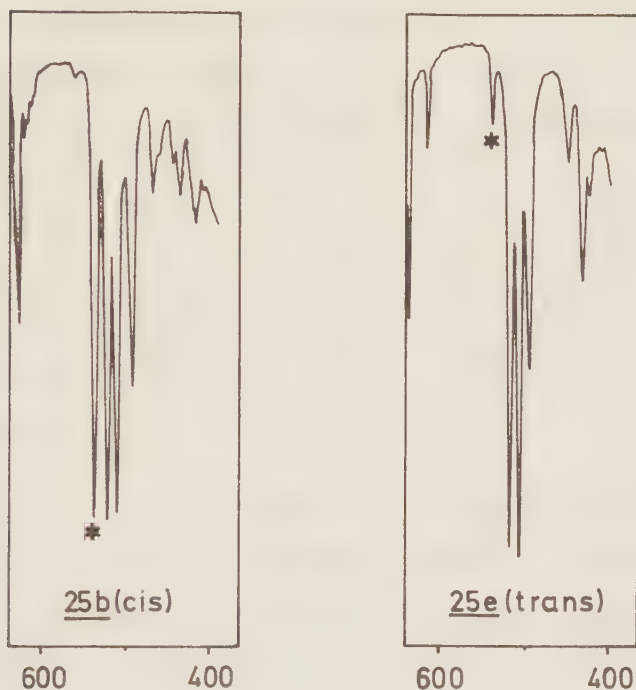


Abb. 1. IR-Banden von 25b und 25e im Bereich 600 - 400 cm^{-1} .

Im Bereich 1610 bis 1500 cm^{-1} treten mehrere Banden mit schwacher bis mittlerer Intensität auf (Tab. 3). Davon können jedoch eindeutig lediglich die schwachen $\nu(\text{CC})$ -Banden des Triphenylphosphin-Liganden zwischen 1590 und 1560 cm^{-1} zugeordnet werden⁶⁰⁾.

Die Zuordnung der schwachen Bande bei etwa 1600 cm^{-1} und der tieferliegenden Bande bei $1530 - 1501\text{ cm}^{-1}$ einer >C=N- bzw. >C=N-S- Schwingung wird erschwert, da in diesem Bereich auch Aromatenschwingungen auftreten können. Bei S-Aryl-thio-oximen, $\text{R}_2\text{C=N-S-Aryl}$, wurde eine schwache Bande zwischen 1620 und 1600 cm^{-1} der >C=N- Schwingung zugeordnet⁶¹⁾. Die Absorption bei 1545 cm^{-1} von 23b ist der Atomgruppierung N-S-S-N zugeschrieben worden^{54a)}.

Tab. 4. IR-Frequenzen der Bis(alkylidenamino)-disulfane
23a-d im Bereich $1610 - 1500\text{ cm}^{-1}$

<u>23a</u>	<u>23b</u>	<u>23c</u>	<u>23d</u>
1606 m	1597 s	1609 m	1609 m
1585 s	1591 sh	1576 m	1594 s
1565 m	1580 s	1547 m	1581 m
1558 m	1545 st	1505 m	1570 s
			1545 st

a) Fest in Nujol.

2.3.3.4. NMR-Spektren

a) ^{31}P -NMR

Gewöhnlich sind bei Bis(phosphin)-platin(II)-Komplexen die Kopplungskonstanten $^1J_{^{195}\text{Pt}-^{31}\text{P}}$ cis etwa um den Faktor 1.5 größer als bei den entsprechenden trans-Isomeren⁶²⁾. Daher kann auch die ^{31}P -NMR-Spektroskopie zur Ermittlung der cis- bzw. trans-Konfiguration

der Thio-oximat-Komplexe herangezogen werden. In Folge der geringen Löslichkeit der Thio-oximatkomplexe konnten jedoch nicht in allen Fällen ^{31}P -NMR-Spektren erhalten werden.

Tab. 5. ^{31}P -NMR-Daten von Thio-oximatkomplexen

Verbindung	$\delta\ ^{31}\text{P}$ [ppm] ^{a)}	$^1\text{J}_{^{195}\text{Pt}-^{31}\text{P}}$ [Hz]
<u>25a</u> ^{b)}	25.9	2918
<u>25b</u> ^{c)}	26.1	2895
<u>25d</u> ^{b)}	25.4	2884

a) Bezogen auf 85-proz. H_3PO_4 .

b) In CDCl_3 .

c) In C_6D_6 .

Die $^1\text{J}_{^{195}\text{Pt}-^{31}\text{P}}$ -Kopplungskonstanten (Tab. 5) bestätigen die Aussagen der IR-Spektren. Sie liegen im gleichen Bereich wie für cis-Dimercapto-bis(phosphin)-platin(II)-Verbindungen, $(\text{R}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{SR})_2$, gefunden wurde⁵⁸⁾. Das Auftreten eines zweiten ^{31}P -Signals bei $\delta = 42.3$ ppm im Spektrum von 25d wird auf eine Zersetzung in CDCl_3 zurückgeführt.

b) ^1H -NMR

Die ^1H -NMR-Spektren der Disulfane 23 bestätigen ihre Strukturen. Für 23a findet man das Multiplett für den zur $>\text{C}=\text{N}-\text{S}$ -Bindung cis-ständigen Wasserstoff getrennt von dem Multiplett der übrigen aromatischen Protonen (Tab. 6). Dies wird bei Fluorenderivaten mit gewinkelten

Substituenten in 9-Stellung stets beobachtet (siehe dazu auch Kap. 3.1. 3.4). Für die Tetratolyl-Verbindung 23c wird ein einziges Signal für die Methylgruppen und das erwartete AA'BB'-Multipllett für die aromatischen Protonen erhalten; ähnliche Signale zeigt das Spektrum von 23d.

Auch im Thio-oximatkomplex 25a ist das Signal für das Fluoren-H-1 bzw. 8 von den übrigen aromatischen Protonen separiert (Abb. 2). Dies ist ein Hinweis darauf, daß in 25a das -Pt-S-N=C -Gerüst gewinkelt ist.

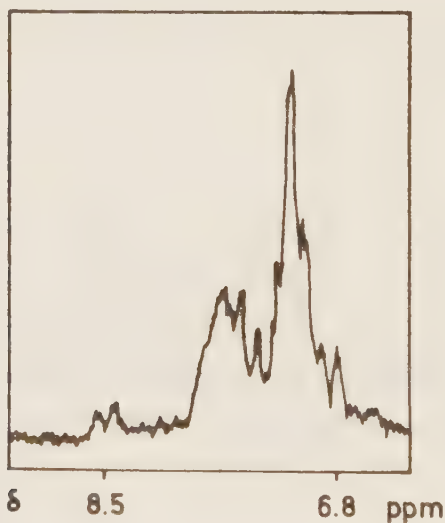


Abb. 2. Absorptionsbereich der aromatischen Protonen im ¹H-NMR-Spektrum von 25a

Dies muß jedoch nicht bedeuten, daß ein starres Molekül vorliegt. Auch bei einer raschen N-Inversion⁶³⁾ in Lösung müßte diese Separierung der aromatischen Protonen erfolgen (die Integration der aromatischen Protonen spricht dafür). Die ¹H-NMR-Spektren der methylysubstituierten Komplexe 25c und 25d zeigen in C₆D₆ jeweils nur ein Signal für die Methylgruppen. Dies ist erklärbar durch das Vorliegen nur eines Konformationsisomeren (syn oder anti) in Lösung; die chemischen Umgebungen der Z/E-Isomeren bei 25d sind dabei möglicherweise zu ähnlich, als daß es zu einer Signalaufspaltung kommt. Jedoch auch eine rasche Isomerisierung durch N-Inversion, wie sie bei S-Aryl-thio-oximen festgestellt wurde, könnte dieses einfache Spektrum erklären. Durch Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie konnte dieses Problem jedoch nicht geklärt werden, da die Löslichkeit der Komplexe bei tiefen Temperaturen zu gering ist.

Tab. 6. ^1H -NMR-Verschiebungen der Bis(alkylidenamino)-di-sulfane
23a - d und der Thio-oximato-Komplexe 25a, 25c und 25d

Verbindung	$\delta \text{ } ^1\text{H}^{\text{a)}$	Multiplizität ^{b)}	Solvens
<u>23a</u>	7.44	M	CDCl_3
	8.17	M	
<u>23b</u>	7.50	M	CDCl_3
<u>23c</u>	2.32	S	CDCl_3
	7.25	M	
<u>23d</u>	2.37	S	CDCl_3
	7.38	M	
<u>25a</u>	6.8 - 7.8	M	CDCl_3
	8.49	M	
<u>25c</u>	2.08	S	C_6D_6
	7.05	M	
<u>25d</u>	2.12	S	C_6D_6
	7.15	M	

a) In ppm; interner Standard TMS.

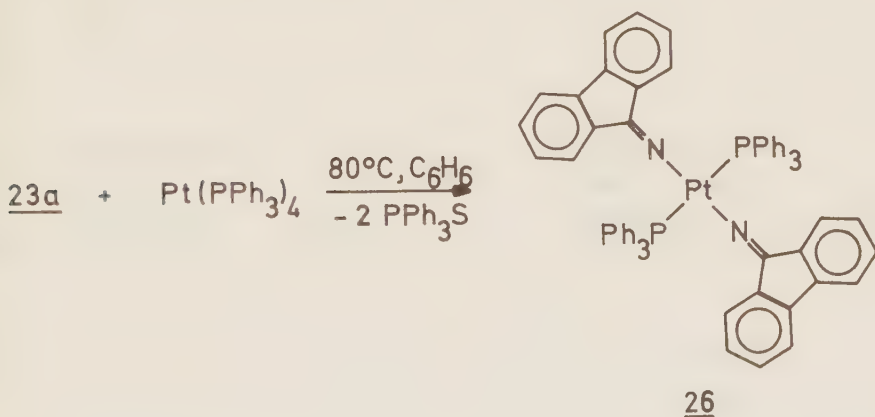
b) S = Singulett, M = Multipllett.

2.3.3.5. Röntgenphotoelektronenspektrum von 25a

Im Einklang mit dem anionischen Charakter des Thio-oximat-Liganden zeigt das Röntgenphotoelektronenspektrum von 25a relativ niedrige Schwefel S $2s_{1/2}$ - und S $2p_{1/2,3/2}$ -Bindungsenergien von 226,5 eV und 162,6 eV (relativ zu Kohlenstoff C $1s = 285$ eV). Für S^{2-} wurde eine S $2p_{1/2,3/2}$ -Bindungsenergie von 162,0 eV gemessen; die S $2p_{1/2,3/2}$ -Bindungsenergien in Disulfiden liegen bei ca. 164 eV⁶⁴⁾.

2.3.3.6. Chemische Eigenschaften

Führt man die Umsetzung des Bis(fluoren-9-ylidenamino)-disulfans (23a) mit $Pt(PPh_3)_4$ bei erhöhter Temperatur ($80^\circ C$) durch, erfolgt Entschwefelung unter Abspaltung von Triphenylphosphinsulfid und Bildung des intensiv roten trans-Bis-(imido)-Komplexes 26:



Die trans-Struktur ergibt sich aus dem Auftreten von zwei schwachen

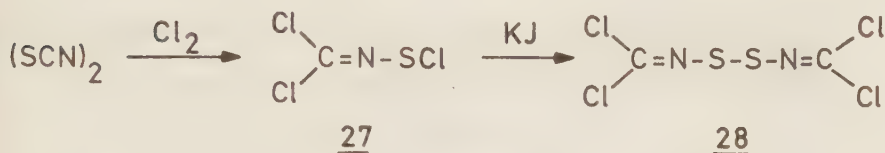
Banden bei 549 bzw. 544 cm^{-1} . Weitere mit den Werten in Tab. 3 vergleichbare Banden treten bei 496 m, 514 st, 520 st, 1505 sh, 1511 m, 1571 s, 1584 s, 1600 s und 1607 s cm^{-1} auf. Ähnliche Ketimido-Komplexe wurden bereits früher durch Umsetzung von Ketiminen mit Übergangsmetallkomplexen erhalten⁶⁵⁾.

Überraschenderweise wird mit Triphenylphosphin selbst unter den gleichen Bedingungen weder bei 23a noch beim Thio-oximato-Komplex 25a eine Entschwefelung erreicht.

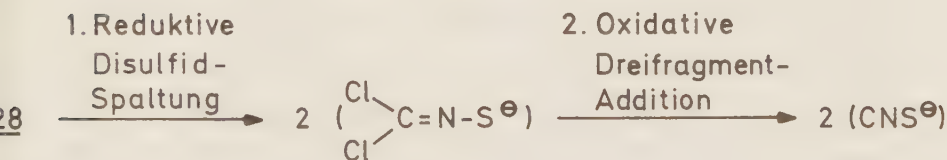
Die Behandlung von 25a mit benzolischer HCl ergibt Zersetzung des Komplexes und Bildung von $\text{cis}-(\text{PPh}_3)_2\text{PtCl}_2$.

2.3.4. Versuche zur Stabilisierung des Thiofulminat-Ions

Durch Chlorierung von Dirhodan gelangt man zum sog. "Rhodantrichlorid" 27⁶⁶⁾, das durch Reduktion mit KJ in das Disulfid 28 übergeführt werden kann⁶⁷⁾.

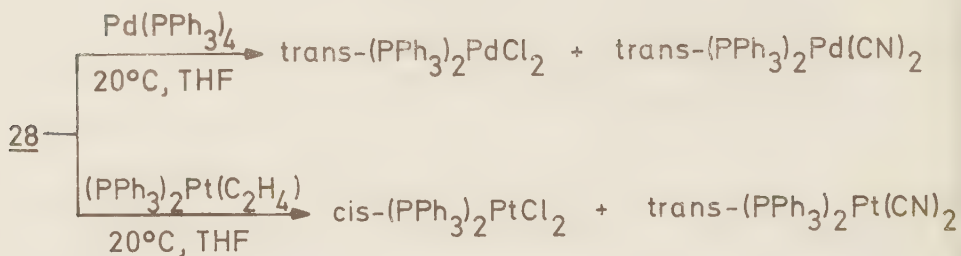


Beide Verbindungen stellen Isocyaniddihalogenide dar und enthalten die CNS-Einheit. Durch die Anwendung der beiden allgemeinen Reaktionsprinzipien, oxidative Drei-Fragment-Addition geminaler Dichloride⁶⁸⁾ und reduktive Spaltung von Disulfiden mit Übergangsmetallen⁴⁵⁾, sollte ein Zugang zum Thiofulminat-Ion, CNS^- , möglich sein:



Bei der Umsetzung von 28 mit Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0) bzw. $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$ bei 20°C in THF beobachtet man jedoch neben den beiden erwähnten Reaktionen zusätzlich die Spaltung der S-N-Bindung unter Entschwefelung und Bildung

der Cyano-Komplexe $(PPh_3)_2M(CN)_2$ ($M = Pd, Pt$), die durch ihre scharfen,



intensitätsschwachen $\nu(CN)$ -Banden bei 2135 cm^{-1} (in Nujol) leicht identifiziert werden können. Hier finden wir eine Analogie zu den Fulminatkomplexen, die mit Phosphinen unter Bildung von Cyanokomplexen deoxygeniert werden⁷⁰).

Führt man die Reaktion von 28 mit $(PPh_3)_2Pt(C_2H_4)$ bei $-78^\circ C$ in THF durch, findet keine Entschwefelung zum Cyanid-Komplex statt. Im IR-Spektrum des Produktes treten im Vergleich zum Cyanid-Komplex breite Banden bei 2180 s und 2100 m cm^{-1} auf; im Pt-Cl-Bereich befindet sich eine schwache Bande bei 318 cm^{-1} . Auch bei der Umsetzung mit $(PPh_3)_3RhCl$ bei $-78^\circ C$ zeigt das Reaktionsprodukt eine breite Bande im CN-Bereich: 2170 s-m cm^{-1} . Im Bereich $780 - 860\text{ cm}^{-1}$, wo normalerweise die C-S-Schwingungen von N-gebundenen Thiocyanat-Komplexen auftreten⁶⁹), werden keine intensiven Banden gefunden. Dies spricht gegen eine Umlagerung des Thiofulminations zum Thio-cyanat, SCN^- , analog der Isomerisierung Fulminat (CNO^-) $\longrightarrow$ Isocyanat (OCN^-)⁷⁰). Beide Produkte entzogen sich jedoch einer Charakterisierung, da keine reinen Verbindungen erhalten werden konnten.

Thiofulminat-Komplexe sollen bei der Reaktion von $K_3Fe(CN)_6$ mit elemen-

tarem Schwefel bei 200°C entstehen⁷¹⁾, was jedoch in Anbetracht der hohen Temperatur recht unwahrscheinlich erscheint.

2.3.5 Oxoanaloge

2.3.5.1. Literaturübersicht

Anionische Derivate des Hydroxylamins und Thiohydroxylamins sind in Tab. 7 zusammengestellt. Die Abkömmlinge des Hydroxylamins sind bereits gut untersuchte Liganden in der Komplexchemie.

Tab. 7. Anionische Hydroxylamin- und Thiohydroxylaminderivate

$\text{>N-O}^\ominus$	$\text{>N-S}^\ominus$
Hydroxylamid-	Thiohydroxylamid-
$\text{>C=N-O}^\ominus$	$\text{>C=N-S}^\ominus$
Oximat-	Thio-oximat-
$\text{C}\equiv\text{N-O}^\ominus$	$\text{C}\equiv\text{N-S}^\ominus$
Fulminat-	Thio-fulminat-

Das Vorliegen von Hydroxylaminanionen, $\text{H}_2\text{N-O}^-$, in V(III)-³⁷⁾ und U(VI)³⁸⁾-Komplexen, wurde vor kurzem durch Röntgenstrukturanalysen bewiesen. Die Reaktion von Di-tert.-butyl-stickstoffoxid mit Pd-Halogenverbindungen führt ebenfalls zu Hydroxylamido-Komplexen⁷²⁾ (auch Komplexe mit dem

Phosphor-Analogen, R_2P-O^- , sind wohlbekannt⁷³⁾).

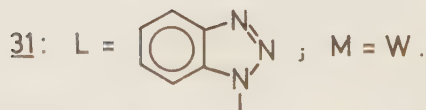
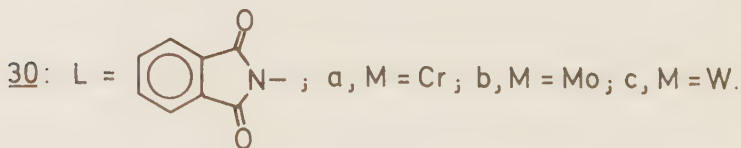
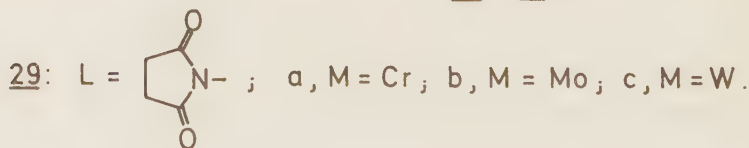
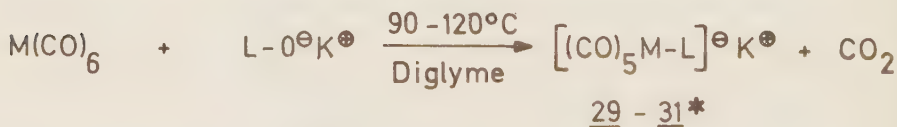
Oximatkomplexverbindungen sind bestens untersucht⁷⁴⁾; King und Doedens⁷⁵⁾ erhielten kürzlich Cyclopentadienyl-metall-dicarbonylketoximato-Komplexe.

Die Chemie der Fulminatkomplexe ist in einem Übersichtsartikel zusammengefaßt⁷⁰⁾.

2.3.5.2. Deoxygenierung von Hydroxylaminanionen mit Metallcarbonylen

Bei dem Versuch, durch Umsetzung des Anions von N-Hydroxy-phthalimid mit $Mo(CO)_6$ einen anionischen Molybdäncarbonylkomplex des N-Hydroxy-phthalimids zu erhalten, wurde die Bildung eines Phthalimido-Komplexes beobachtet⁷⁶⁾. Es wurde daher untersucht, ob diese Deoxygenierung der N-O-Bindung mit Metallcarbonylverbindungen eine allgemeine Reaktion von Hydroxylaminanionen ist.

Die Metallhexacarbonyle von Chrom, Molybdän und Wolfram setzen sich in Diglyme mit den Anionen von N-Hydroxy-succinimid, N-Hydroxy-phthalimid und



* als $AsPh_4^{\oplus}$ - bzw. $N(C_2H_5)_4^{\oplus}$ - Salze isoliert.

1-Hydroxy-1H-benzotriazol unter Abspaltung von CO_2 zu den anionischen Succinimido- und Phthalimidopentacarbonyl-Komplexen 29 und 30 bzw. zum Benzotriazolato-pentacarbonylwolframat(0) (31) um.

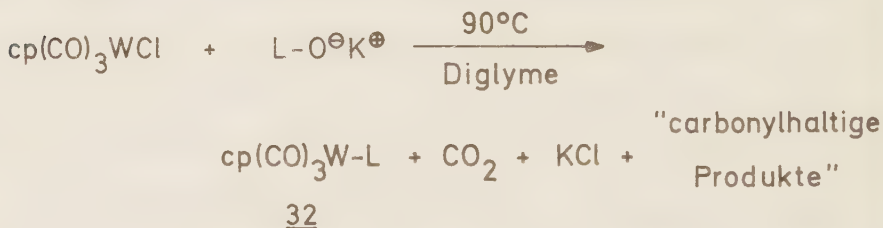
Die Pentacarbonyle 29, 30 und 31 zeigen die erwarteten drei $\nu(\text{CO})$ -Banden $2A_1 + E$ (Punktgruppe C_{4v} ; Tab. 8). Die Verbindungen sind identisch mit den durch direkte Umsetzung aus den Alkalisalzen der cyclischen Imide und den Hexacarbonylen erhaltenen Komplexe⁷⁷⁾.

Tab. 8. IR-Absorptionen (cm^{-1}) der Metallcarbonylgruppen und der Imidgruppen in 29 - 32

Verbindung	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})^{\text{a)}$	$\nu(>\text{C}=\text{O})^{\text{b)}$
<u>29a</u>	2058 s, 1924 st, 1852 m	1707 s, 1625 st
<u>29b</u>	2070 s, 1925 st, 1848 m	1703 s, 1619 st
<u>29c</u>	2062 s, 1916 st, 1848 m	1708 s, 1623 st
<u>30a</u>	2059 s, 1925 st, 1853 m	1722 s, 1639 st
<u>30b</u>	2066 s, 1929 st, 1852 m	1722 s, 1639 st
<u>30c</u>	2062 s, 1916 st, 1850 m	1721 s, 1642 st
<u>31</u>	2062 s, 1913 st, 1870 m ^{c,d)}	- -
<u>32a</u>	2038 st, 1947 sst ^{c)}	1730 s, 1711 s, 1650 st, 1630 sh ^{e)}
<u>32b</u>	2040 st, 1948 sst ^{c)}	1739 s, 1663 st, 1631 s ^{e,f)}

a) In Aceton. b) In KBr. c) In THF. d) Weitere schwache Banden bei 1943, 1825 und 1756 cm^{-1} sind einem geringen Anteil an dimerem Tetracarbonyl mit Benzotriazolbrücken zuzuordnen⁷⁸⁾. e) In Nujol. f) Weitere Banden bei 1772 st , 1721 st und 1600 s cm^{-1} müssen N-Hydroxy-phthalimid zugeschrieben werden ($\nu(\text{OH}) 3320 \text{ cm}^{-1}$).

Tricarbonylcyclopentadienylwolframchlorid liefert mit den Anionen von N-Hydroxy-succinimid und N-Hydroxy-phthalimid die orangeroten Imido-Komplexe 32a und 32b:



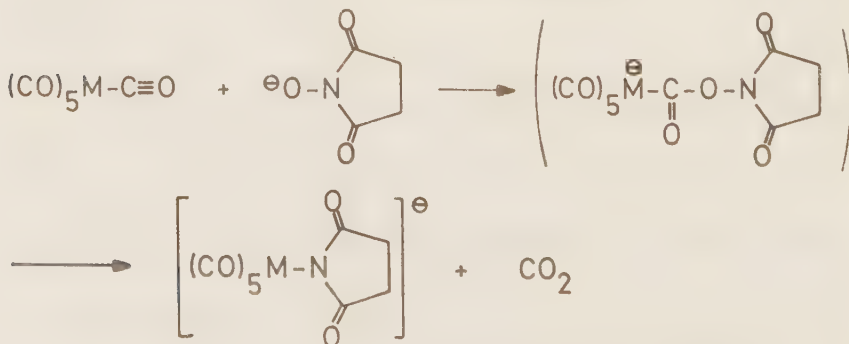
32a: L = Anion von Succinimid

32b: L = Anion von Phthalimid

Hier dient ein Teil des Ausgangscarbonyls zur Reduktion des Oxoanions zum Imidanion.

Das Auftreten nur eines $^1\text{H-NMR}$ -Signals für die CH_2 -Protonen des Succinimid-Rings in 29a, 29b, 29c und 32a zeigt die Äquivalenz der CH_2 -Protonen im planaren Imid-Ring (C_{2v} -Symmetrie) und beweist die N-Koordination in den Imidokomplexen (Tab. 9).

Für den Mechanismus der Deoxygenierung ist ein Angriff des nucleophilen Sauerstoffs am C-Atom einer Carbonylgruppe anzunehmen⁷⁹;



Tab. 9. ^1H -NMR-Spektren der Komplexe 29 - 32 (in CDCl_3 ; mit TMS als internem Standard; S, Singulett; M, Multiplett)

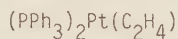
Verbindung	$\delta(\text{ppm})$		
	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	Ph-H	C_5H_5
<u>29a</u>	2.45 S	7.73 M	
<u>29b</u>	2.38 S	7.70 M	
<u>29c</u>	2.45 S	7.70 M	
<u>30a</u>		7.24 - 7.70 M	
<u>30b</u>		7.20 - 7.70 M	
<u>30c</u>		7.22 - 7.70 M	
<u>31</u>		7.10 - 7.75 M	
<u>32a</u>	2.66 S		5.58 S
<u>32b</u>		7.50 - 7.80 M	5.70 S

Die Deoxygenierung von organischen N-O-Verbindungen mit Metallcarbonylen wurde bereits bei einer Reihe von Verbindungen beobachtet (Tab. 10). Die Reaktionen verlaufen meist in hohen Ausbeuten; die Produkte koordinieren häufig nicht an das Metall und können leicht isoliert werden. Die Deoxygenierung verläuft im allgemeinen nach dem oben angegebenen Mechanismus; bei der Reduktion von Nitriloxiden mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ oder $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ⁸⁶⁾ scheint dagegen eine Valenzdisproportionierung ("Basenreaktion") beteiligt zu sein. Mit Metallhexacarbonylen und 2,4,6-Trimethylbenzoesäurenitriloxid erfolgt, wie in dieser Arbeit festgestellt wurde, keine Reduktion zum Nitril.

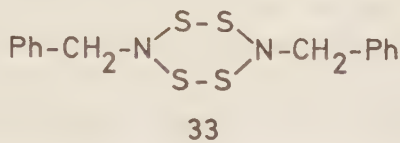
Tab. 10. Deoxygenierung von N-O-Verbindungen mit Metallcarbonylen

N-O-Verbindung	Produkt	Lit.
Nitroxylradikale, $R_2N-O^\cdot$	$\longrightarrow R_2NH$	80
Aminoxide, $R_3N-O^\cdot$	$\longrightarrow R_3N$	79, 81
Azoxybenzole, $Ar-\overset{+}{N}(O^-)=N-Ar$	$\longrightarrow Ar-N=N-Ar$	82
Nitrosobenzole, $Ar-N=O$	$\longrightarrow Ar-N=N-Ar, Ar-NCO$	82, 83
Nitrobenzole, $Ar-NO_2$	$\longrightarrow Ar-\overset{+}{N}(O^-)=N-Ar, Ar-N=N-Ar,$ $Ar-NH_2, Ar-NCO$	82, 84
α -Phenyl-N-phenylnitron, $Ph-\overset{+}{CH}=N(O^-)-Ph$	$\longrightarrow Ph-N=CH-Ph$	82
Nitrosamine, R_2N-NO	$\longrightarrow R_2N-NR_2, R_2NH$	82
Oxime, $R_2C=NOH$	$\longrightarrow R_2C=NH$	85
Amidoxime, $R-C(=NOH)NHR$	$\longrightarrow R-C(=NH)NHR$	85
Nitriloxide, $R-CNO$	$\longrightarrow R-CN$	86
N-Hydroxyimidanionen, R_2N-O^-	$\longrightarrow R_2N^-$	-

2.4. Umsetzung von N.N'-Dibenzyl-cyclotetraschwefeldiimid (33) mit

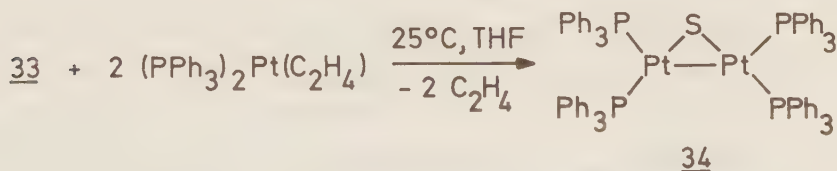


Durch Anwendung des Verdünnungsprinzipes gelang es, aus Benzylamin und S_2Cl_2 das N.N'-Dibenzyl-cyclotetraschwefeldiimid (33) herzustellen⁸⁷⁾.



Diese Verbindung kann formal als Dimeres des unbekannten Phenylthionitromethans, $\text{Ph-CH}_2\text{-NS}_2$, betrachtet werden.

Die Umsetzung von 33 mit $\text{(PPh}_3\text{)}_2\text{Pt(C}_2\text{H}_4\text{)}$ führt jedoch zu keiner Koordination des 6-Ringes bzw. des Phenylthionitromethans; beobachtet wird eine Entschwefelung unter Bildung des zweikernigen Sulfidokomplexes 34⁸⁸⁾:



3. Schwefel-Sauerstoff-Verbindungen

3.1. Sulfine

3.1.1. Einleitung

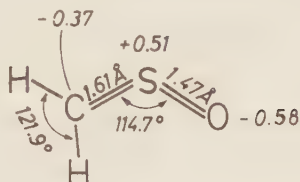
Als Sulfine werden die S-Oxide von Thioaldehyden und Thioketonen bezeichnet. Sie sind formal die inneren Anhydride von Sulfinsäuren, R_2HCSO_2H , und sind Analoge von Schwefeldioxid, SO_2 , und daraus abgeleiteten Heterocumulenen (vergl. Tab. 11).

Tab. 11. Von $O=S=O$ abgeleitete Heterocumulene (Thiocumulene)

Formel	Bezeichnung	Lit.
$S=S=O$	Dischwefelmonoxid	89
$RN=S=O$	N-Sulfinylamine	90
$RN=S=S$	N-Thiosulfinylamine	91
$RN=S=NR$	Schwefeldiimide	92
$R_2C=S=O$	Sulfine	93
$R_2C=S=CR_2$	Thiocarbonyl-ylide	94
$R_2N=S=NR$	Sulfinimine	95

Das einfachste Sulfin, das Thioformaldehyd-S-oxid, $H_2C=S=O$, ein Vertreter der Reihe der iso(valenz)elektronischen Moleküle $X=S=O$ ($X = H_2C, HN, O, S$) entzog sich bisher allen Syntheseversuchen. Die Verbindung konnte jedoch als kurzlebige Spezies ($t_{1/2} \approx 30 - 60$ min) durch Pyrolysereaktionen erzeugt^{96,97)} und durch sein Mikrowellen-⁹⁷⁾, Infrarot-⁹⁸⁾ und Photoelektronen⁹⁶⁾-Spektrum charakterisiert werden. Die Moleküldaten für das "Sulfin" basieren auf MO-SCF-CNDO-Berechnungen⁹⁹⁾ und den spektros-

kopischen Untersuchungen:



Die gewinkelte Geometrie der Sulfine konnte durch eine Röntgenstrukturanalyse des cis-Mesityl(phenylsulfonyl)-sulfins bestätigt werden¹⁰⁰⁾; als eine Konsequenz davon wurden geometrische Isomere für Sulfine, $R_1R_2C=S=O$, mit $R_1 \neq R_2$ gefunden¹⁰¹⁾.

Die berechneten Ladungsdichten stehen in Übereinstimmung mit dem chemischen Verhalten der Sulfine: Ein Angriff von Nucleophilen erfolgt im allgemeinen am elektronenarmen Schwefel¹⁰²⁾, in gewissen Fällen erfolgt der Angriff am Kohlenstoff¹⁰³⁾; die elektrophile Oxidation mit Persäuren wird durch den Angriff des Peroxo-Sauerstoffs am Sulfin-C eingeleitet⁹³⁾. Die Koordinationschemie der Sulfine sollte daher stark von der Basizität und den reduzierenden Eigenschaften der Metallverbindungen beeinflusst werden.

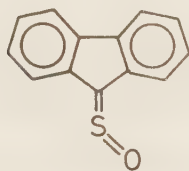
Mittlerweile existieren zahlreiche bei "normalen" Temperaturen isolierbare und stabile Sulfine, wovon die Arylsulfine, die bislang am besten untersuchten Vertreter sind⁹³⁾.

Die ausgedehnte Übergangsmetallchemie von Schwefeldioxid¹⁰⁴⁾ und Schwefeldiimiden¹⁰⁵⁾ und erste Untersuchungen über Reaktionen von Metallkomplexen mit N-Sulfinylaminen^{24,106)} legen es nahe, das koordinative Verhalten der Sulfine zu untersuchen.

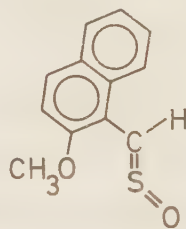
3.1.2. Darstellung von Sulfinkomplexen

a) durch Ligandenaustausch

Als Sulfine werden die beiden zuerst dargestellten stabilen Sulfine 35a und 35b eingesetzt.



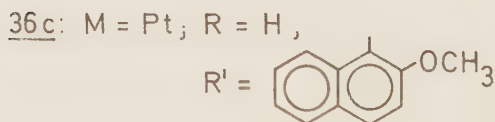
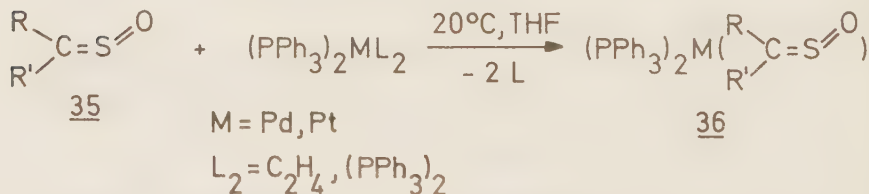
35a



35b

Das Fluorenylidensulfine (35a) wurde nach der Vorschrift von Sheppard und Diekmann¹⁰⁷⁾ durch HCl-Abspaltung mit NEt_3 aus dem 9-Fluorensulfinsäurechlorid erhalten. Mit der gleichen Methode läßt sich nach Strating et al.¹⁰⁸⁾ das 2-Methoxy-1-naphthylsulfine (35b) darstellen.

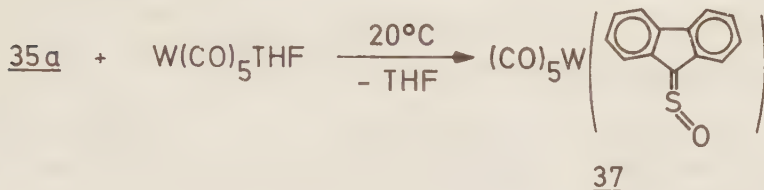
Durch Reaktion von $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$ bzw. $(\text{PPh}_3)_4\text{M}$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$) mit den



Sulfinen 35a und 35b in THF bei 20°C erhält man unter Substitution des Äthylens bzw. Triphenylphosphins die Sulfinkomplexe 36a-c.

Die gelben (M = Pt) bzw. orangefarbenen (M = Pd) Sulfinkomplexe zersetzen sich in Lösung langsam bei Luftzutritt; in festem Zustand sind die Verbindungen an der Luft und auch thermisch bis zu ihren Zersetzungspunkten stabil. Ihre stöchiometrische Zusammensetzung ergibt sich aus den Elementaranalysen und den osmometrisch gemessenen Molekulargewichten.

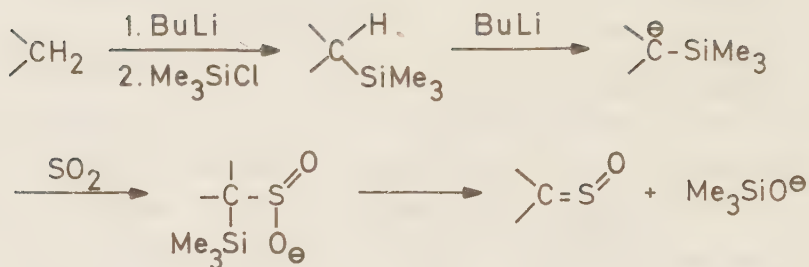
Die Umsetzung des 9-Fluorenylidensulfin (35a) mit dem Pentacarbonyl-THF-Komplex des Wolframs, $W(CO)_5THF$, führt unter Verdrängung des Tetrahydrofurans zum gelben Carbonylkomplex 37:



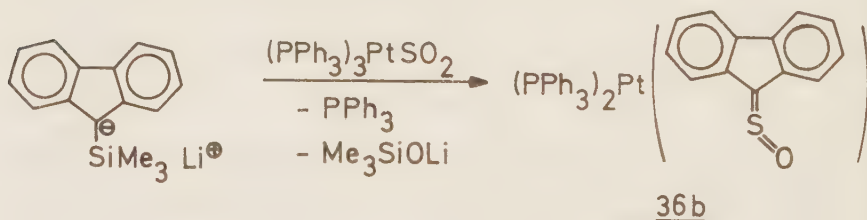
37 kann jedoch aus der gelben THF-Lösung nicht isoliert werden, da bereits nach 10 Minuten die Bildung von Thiofluorenon erfolgt (siehe dazu Kap. 3.1.4.). Direkte Bestrahlung von $W(CO)_6$ in THF in Gegenwart des Liganden ist nicht möglich, da Sulfine photochemisch instabil sind⁹³).

b) durch Sulfinsynthese am Metall

α -Silylcarbanionen sind gebräuchliche Reagenzien bei Olefinierungsreaktionen¹⁰⁹); vor kurzem gelang auch die Alkyldenierung von SO_2 mit α -Silyl-carbanionen unter Bildung von Sulfinen¹¹⁰):



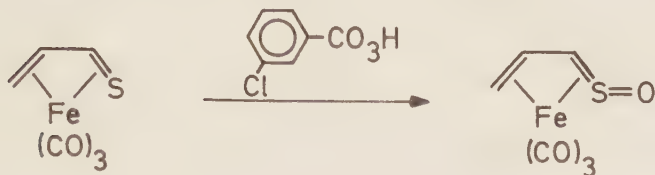
Aus Fluoren wurde analog dem obigen Reaktionsweg das α -Silyl-carbanion 38 erzeugt und bei -78°C mit dem SO_2 -Komplex, $(\text{PPh}_3)_3\text{PtSO}_2$ ¹¹¹⁾, zur Reaktion gebracht. In 70 % Ausbeute wird bei dieser Reaktion der Sulfinkomplex 36b erhalten, der mit dem durch Ligandenaustauschreaktion bereits dargestellten 9-Fluorenylidensulfinkomplex des Platins identisch ist.



Die Deoxygenierung von SO_2 unter Sulfinbildung kann auch mit Wittig-Reagenzien erreicht werden¹¹²⁾, da jedoch Phosphorylide selbst gute Ligandeneigenschaften besitzen¹¹³⁾, ist dieses Alkylidenierungsverfahren hier nicht anwendbar. Unseres Wissens nach ist dies die erste Anwendung von α -Silyl-carbanionen in der Übergangsmetallchemie.

Eine weitere Methode zur Darstellung von Sulfinkomplexen durch Sulfin-synthese am Metall, die Oxidation von Komplexen mit Thiocarbonylverbindungen, gelang 1976 Dittmer et al.²⁸⁾; die Oxidation von Thioacroleinkomplexen

führte zur Stabilisierung von Vinylsulfen an Fe(0) und Co(I), den einzigen in der Literatur bislang bekannten Sulfin-Übergangsmetallverbindungen:



3.1.3. Bindungsverhältnisse

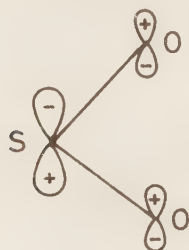
3.1.3.1. Koordinative Bindung von Thiocumulenen

Die Ausbildung einer koordinativen Bindung des SO_2 an Übergangsmetalle ist verknüpft mit der 1. Ionisierungsenergie des Schwefeldioxids. Ab initio MO-Berechnungen¹⁰⁴⁾ haben gezeigt, daß diese Ionisierung aus dem SO_2 - "lone pair"-Orbital ($n_{\text{S}}-n_{\text{O}}$) erfolgt. Die PE-spektroskopisch^{90,96)} ermittelten ($n_{\text{S}}-n_{\text{O}}$)-Ionisierungsenergien anderer Thiocumulene, auch des Sulfins $\text{H}_2\text{C}=\text{S}=\text{O}$, liegen noch niedriger als beim SO_2 .

Das "lone pair"-Orbital der Thiocumulene ist maßgeblich für die Ausbildung der σ -Donorbindung zum Metall. Die Größe der Ionisierungsenergie $n_{\text{S}}-n_{\text{O}}$ des Sulfins läßt daher den Schluß zu, daß für die σ -Donorfähigkeit der Sulfine keine Einschränkung gegenüber dem SO_2 zu erwarten ist.

Die theoretischen Studien¹⁰⁴⁾ haben für SO_2 auch ein tief liegendes π^* -Orbital (-9.00 eV) geeigneter Symmetrie für π -Rückbindung vom Metall ergeben. Polarographische Messungen³⁶⁾ belegen, daß auch das LUMO von N-Sulfinylverbindungen beträchtlich niedriger liegt als das von vergleichbaren heteroolefinischen Liganden, die stabile Metallkomplexe in niedrigen

Oxidationsstufen bilden; die LUMO-Energien für Sulfine liegen sicherlich



π^* -Orbital des SO_2

im gleichen Bereich.

Auf Grund der theoretischen Überlegungen ist für Sulfine eine ähnlich ausgedehnte Koordinationschemie wie für das SO_2 zu erwarten. Die leichte Bildung der d^{10} -Metall-Sulfin-Addukte kommt daher nicht überraschend.

Da Heterocumulene des SO_2 -Typs Systeme mit freien Elektronenpaaren an einem (R_2CSCR_2), zwei (R_2CSO , R_2CSNR) bzw. drei (SO_2 , S_2O , RNSO , RNSS , RNSNR) Atom(en) und zwei gleichen oder verschiedenen Doppelbindungen sind, kann die Art der koordinativen Fixierung sehr mannigfaltig sein. Die bislang durch Röntgenstrukturanalysen und spektroskopische Untersuchungen festgestellten Bindungsarten sind in Tab. 12 dargestellt.

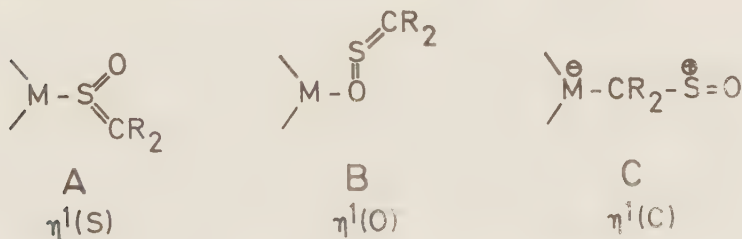
Tab. 12. Bindungsarten von Heterocumulenen des SO_2 -Typs an Übergangsmetalle

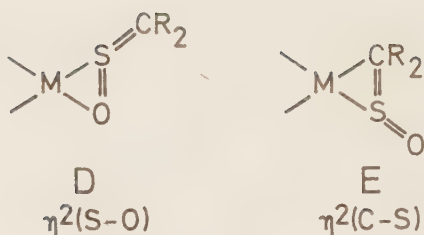
Heterocumulen	Art der Bindung	Lit.
$\text{O}=\text{S}=\text{O}$	$\text{M}-\text{S} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{O} \end{smallmatrix}$	η^1 -planar 114
	$\text{M}-\text{S} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix}$	η^1 -pyramidal 115
	$\text{M} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{S} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagdown \end{smallmatrix}$	$\eta^2(\text{S}-\text{O})$ 116

Tab. 12. Fortsetzung

Heterocumulen	Art der Bindung	Lit.
		Brücke 117
$S=S=O$		$\eta^2(S-S)$ 21
$RN=S=O$		$\eta^2(N-S)$ 36, 106
$RN=S=NR$		$\eta^1(S)$ 118
		$\eta^1(N)$ 105
		$\eta^2(N,N)$ 118

Für Sulfin-Addukte $(PPh_3)_2M(R_2CSO)$ sind zahlreiche Bindungsisomere denkbar; dimere Formen, mit Sulfin-Brücken, scheiden auf Grund von osmotrischen Molekulargewichtsbestimmungen aus:





3.1.3.2. ^{31}P -NMR-Spektren

Die protonenentkoppelten ^{31}P -NMR-Spektren der $(\text{PPh}_3)_2\text{M}(\text{R}_2\text{CSO})$ -Verbindungen zeigen Resonanzen die Spin-Systemen vom AB-Typ zuzuschreiben sind. Dies läßt sich nur mit dem Vorliegen von quadratisch-planaren η^2 -Sulfin-Komplexen (Struktur D bzw. E) erklären. In den Strukturen A, B und C wären die beiden Phosphine nur dann nicht äquivalent, wenn eine starre Metall-Ligand-Bindung vorläge; bei einer Meßtemperatur von 30°C ist keine Behinderung der Metall-Ligand-Rotation in den Strukturen A, B bzw. C zu erwarten. Auch bei $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}$ -Schwefeldiimid-Komplexen wurde erst bei tiefen Temperaturen (ab -30°C) ein Einfrieren der Rotation um die Pt-N-Bindung beobachtet¹⁰⁵⁾. Die beiden ^{31}P -Signale sind aufgespalten durch Phosphor-Phosphor-Kopplung und im Fall von 36b und 36c flankiert von ^{195}Pt -Satelliten ($I = 1/2$, 33 % natürliches Vorkommen) mit der Intensität $1/4$ (Tab. 13 und Abb. 3). Der geringe Wert für $^2\text{J}_{^{31}\text{P}_\text{A}-\text{M}-^{31}\text{P}_\text{B}}$ ist für eine cis-Anordnung der beiden Phosphine zu erwarten¹¹⁹⁾.

Die Größen der gefundenen Kopplungskonstanten $^1\text{J}_{^{195}\text{Pt}-^{31}\text{P}}$ in den Sulfin-Komplexen legen Bindungsverhältnisse, wie sie im Olefinkomplex $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$ vorliegen, nahe. Der verhältnismäßig geringe Unterschied der beiden Kopplungskonstanten $^1\text{J}_{^{195}\text{Pt}-^{31}\text{P}_\text{A}}$ und $^1\text{J}_{^{195}\text{Pt}-^{31}\text{P}_\text{B}}$ läßt auf

ähnliche trans-Effekte der beiden koordinierenden Sulfin-Atome schließen. Diese Ergebnisse sind am ehesten im Einklang mit einer olefinanalogen Koordination der Sulfine über die C=S-Doppelbindung (Struktur E).

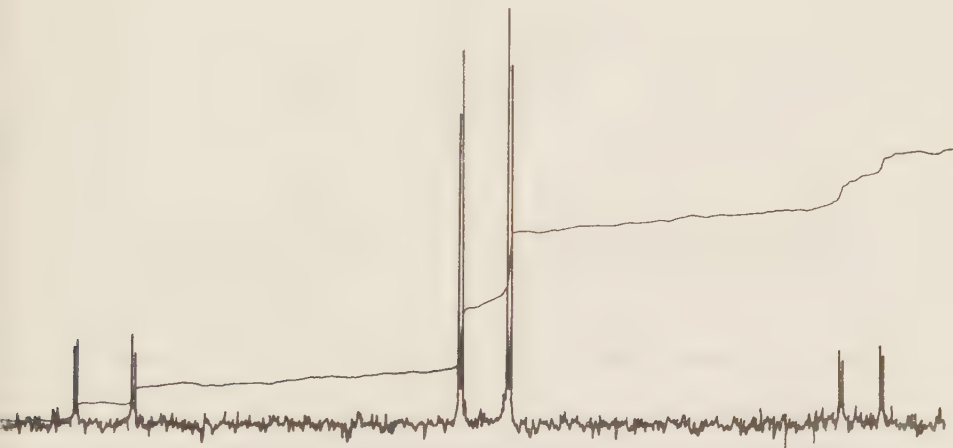
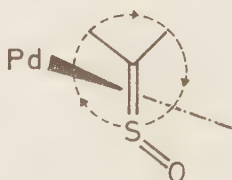


Abb. 3. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(9\text{-Fluorenylidensulfine})$ (36b) in CDCl_3 .

Daß der Vergleich der Sulfin-Koordination mit der Olefin-Koordination gerechtfertigt ist, zeigen die vielen Cycloadditionsreaktionen in denen Sulfine als Olefinkomponente reagieren⁹³⁾. Im analogen SO_2 -Komplex, $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{SO}_2)$, wurde keine Platin-Phosphor-Kopplung festgestellt¹²¹⁾; als Ursache wurde eine Phosphindissoziation in Lösung angenommen.

Die ^{31}P -Signale des Pd-Komplexes 36a zeigen in CDCl_3 verglichen mit den Signalen von 36b und 36c wesentlich größere Halbwertsbreiten (Abb. 4). In d_8 -THF-Lösung verschwindet die Kopplung $^2J_{^{31}\text{P}_\text{A}-\text{Pd}-^{31}\text{P}_\text{B}}$ sogar vollständig und man beobachtet nur noch zwei breite Phosphor-Signale (Abb. 5).

Möglicherweise lassen sich diese Signalverbreiterungen auf eine in Lösung auftretende langsame Rotation des Sulfin's um die Palladium-Sulfin-Bindungsachse zurückführen:



Die Rotation von Olefin-Liganden um die Metall-Olefin-Achse konnte bereits mehrfach durch NMR-Spektroskopische Untersuchungen nachgewiesen werden¹²²⁾. Auch eine Phosphindissoziation ist als Ursache der Signalverbreiterungen denkbar. Damit in Einklang wäre die osmometrisch bestimmte kleinere Molmasse (siehe exp. Teil). Die unterschiedlichen Ergebnisse der ^{31}P -NMR-Spektroskopie bei den Sulfin-Komplexen des Pd(0) und des Pt(0) sind sicher eine Folge des verschiedenen π -Rückbindungsverhaltens von Pd(0) und Pt(0). Damit im Zusammenhang steht auch der erfolglose Versuch, einen Pd(0)-Komplex des Sulfin's 35b durch eine Ligandenaustauschreaktion herzustellen.



Abb. 4. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von 36a in CDCl_3 .



Abb. 5. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von 36a in d_8 -THF.

Die ^{31}P -chemischen Verschiebungen der Sulfinkomplexe sind in Tab. 13 zusammengestellt. Ein positiver Wert von δ bedeutet, daß das Resonanzsignal zu tieferem Feld (rel. ext. 85 %-ige H_3PO_4) verschoben ist. Die Phosphorkerne der Sulfinkomplexe sind in allen Komplexen stärker abgeschirmt als in $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$ und $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{SO}_2)$. Eine Diskussion dieser verstärkten Abschirmung erscheint schwierig, da es bislang noch keine quantitative Interpretation der experimentell beobachteten ^{31}P -chemischen Verschiebung gibt. Qualitativ scheint lediglich zu gelten, daß die koordinationschemischen Verschiebungen der Phosphinliganden in erster Linie durch die Geometrie des Komplexes sowie von Ligandeneffekten beeinflußt werden¹²³⁾. Überraschend ist, daß die ^{31}P -Signale von 36a bei einem

Wechsel des Lösungsmittels von CDCl_3 zu d_8 -THF eine deutliche Tieffeldverschiebung erfahren.

Tab. 13. ^{31}P -NMR-Daten^{a)} der Sulfinkomplexe 36a-c^{b)} und von $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$ und $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{SO}_2)$

Verbindung	δ_{P_A}	δ_{P_B}	$^1\text{J}_{^{195}\text{Pt}-^{31}\text{P}_A}$	$^1\text{J}_{^{195}\text{Pt}-^{31}\text{P}_B}$	$^2\text{J}_{^{31}\text{P}_A-\text{M}-^{31}\text{P}_B}$
<u>36a</u>	18.6	23.8	-	-	11
	23.2 ^{c)}	29.1 ^{c)}	-	-	-
<u>36b</u>	18.07	20.86	3494	3557	11
<u>36c</u>	20.4	21.6	3648	3504	18
$(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)^{120)}$ 32	-	-	3660	-	-
$(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{SO}_2)^{121)}$ 29.6	-	-	-	-	-

- a) Chemische Verschiebung δ in ppm bezogen auf externe 85 %ige H_3PO_4 ;
 Kopplungskonstanten J in Hz.
 b) In gesättigter CDCl_3 -Lösung.
 c) In d_8 -THF.

3.1.3.3. ^{13}C -NMR-Spektren

Eine weitere Methode, die Einblick in die koordinativen Verhältnisse bei Sulfinkomplexen geben kann, ist die ^{13}C -NMR-Spektroskopie. Die bislang gemessenen chemischen Verschiebungen des Sulfin-Kohlenstoffs in Sulfinen liegen im Bereich 180 - 195 ppm bei tiefem Feld (rel. TMS). Auch das nun gemessene ^{13}C -NMR-Spektrum des 9-Fluorenylidensulfins (35a) bestätigt die starke Entschirmung des Sulfin-Kohlenstoffs (Abb. 6, Tab. 14).

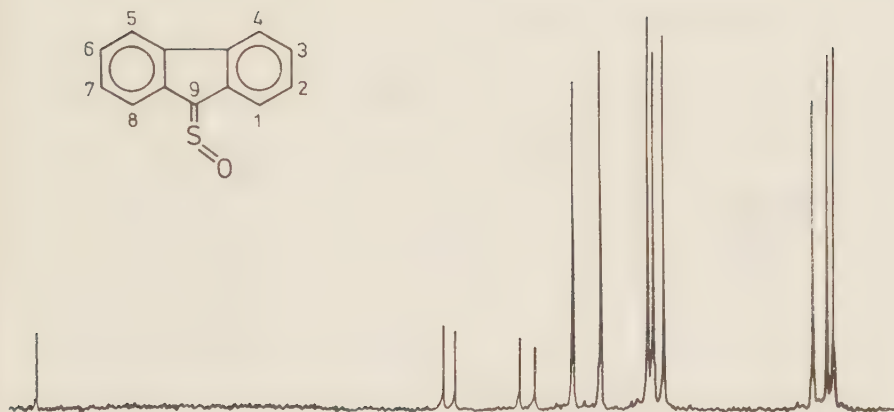
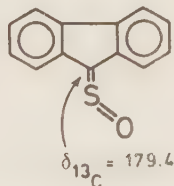
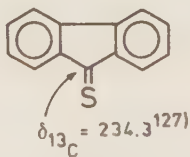
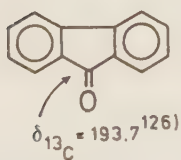


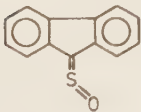
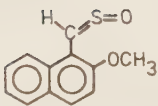
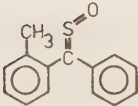
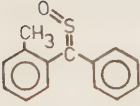
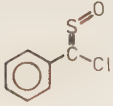
Abb. 6. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von 9-Fluorenylidensulfine (35a) in CDCl_3 .

Die quaternären C-Atome im ^{13}C -NMR-Spektrum von 35a können auf Grund ihrer geringen relativen Intensität infolge des fehlenden Kern-Overhauser-Effekts leicht identifiziert werden; eine komplette Zuordnung der 13 Signale durch "Off resonance"-Technik erfolgte nicht. Ein Vergleich der ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen von Sulfingruppen mit Carbonyl- und Thiocarbonyl-Gruppen zeigt, daß beim Übergang von Carbonylverbindungen zu Thiocarbonylverbindungen eine Entschirmung erfolgt, der Übergang von der Carbonylgruppe zur Sulfingruppe jedoch eine Abschirmung zur Folge hat.



Die Komplexbildung der Sulfine führt zu einer starken Abschirmung des

Tab. 14. NMR-Daten von Sulfinen^{a,b)}

Sulfin	δ_H	$\delta_C(C=S=O)$	δ_C (weitere Signale)
	7.3 (7 H) ⁹³⁾ 8.6 (1 H)	179.4	138.2, 137.7, 134.6, 133.9 (quatern. C), 132.1, 130.8, 128.5, 128.3, 127.8, 120.6, 120.0, 119.6
	4.0 (OCH ₃) ¹⁰⁸⁾ 6-7 (arom. H) 10.5 (-CH=S=O)	-	-
	-	193.8 ¹²⁴⁾	-
	-	185.8 ¹²⁴⁾	-
	-	180.0 ¹²⁵⁾	-

a) Chemische Verschiebung δ in ppm rel. intern. TMS.

b) In CDCl₃.

Sulfinkohlenstoffs; die ¹³C-Signale der C=S=O-Gruppen liegen jetzt im Bereich der aromatischen C-Atome. Die Signale werden jedoch teilweise oder ganz von den Signalen der Phosphine überlagert; möglicherweise handelt es

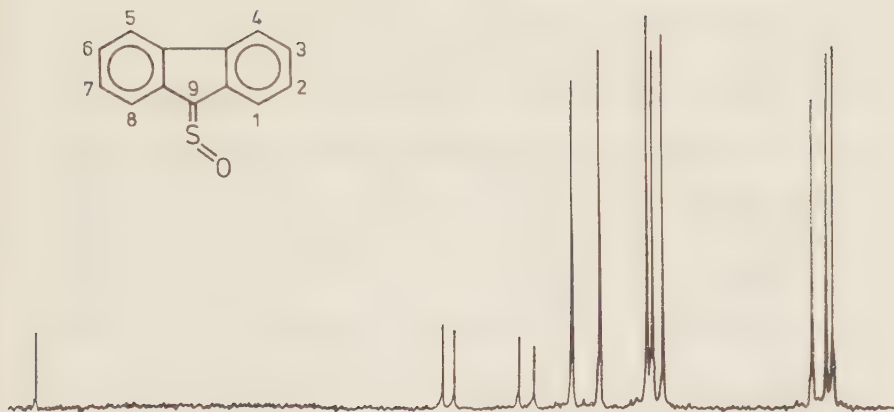
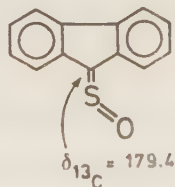
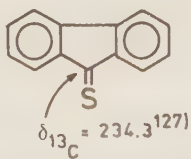
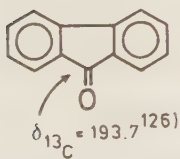


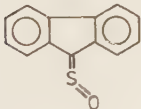
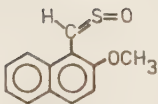
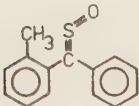
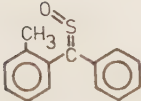
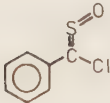
Abb. 6. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von 9-Fluorenylidensulfine (35a) in CDCl_3 .

Die quaternären C-Atome im ^{13}C -NMR-Spektrum von 35a können auf Grund ihrer geringen relativen Intensität infolge des fehlenden Kern-Overhauser-Effekts leicht identifiziert werden; eine komplette Zuordnung der 13 Signale durch "Off resonance"-Technik erfolgte nicht. Ein Vergleich der ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen von Sulfingruppen mit Carbonyl- und Thiocarbonyl-Gruppen zeigt, daß beim Übergang von Carbonylverbindungen zu Thiocarbonylverbindungen eine Entschirmung erfolgt, der Übergang von der Carbonylgruppe zur Sulfingruppe jedoch eine Abschirmung zur Folge hat.



Die Komplexbildung der Sulfine führt zu einer stärkeren Abschirmung des

Tab. 14. NMR-Daten von Sulfinen^{a,b)}

Sulfin	δ_H	$\delta_C(C=S=O)$	δ_C (weitere Signale)
	7.3 (7 H) ⁹³⁾ 8.6 (1 H)	179.4	138.2, 137.7, 134.6, 133.9 (quatern. C), 132.1, 130.8, 128.5, 128.3, 127.8, 120.6, 120.0, 119.6
	4.0 (OCH ₃) ¹⁰⁸⁾ 6-7 (arom. H) 10.5 (-CH=S=O)	-	-
	-	193.8 ¹²⁴⁾	-
	-	185.8 ¹²⁴⁾	-
	-	180.0 ¹²⁵⁾	-

a) Chemische Verschiebung δ in ppm rel. intern. TMS.

b) In CDCl₃.

Sulfinkohlenstoffs; die ¹³C-Signale der C=S=O-Gruppen liegen jetzt im Bereich der aromatischen C-Atome. Die Signale werden jedoch teilweise oder ganz von den Signalen der Phosphine überlagert; möglicherweise handelt es

bei den beiden intensitätsschwachen Signalen im Spektrum von 36a bei 131.9 und 132.1 ppm um das phosphorgekoppelte Sulfinosignal (Abb. 7 und 8, Tab. 15).

Die ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen in Kohlenwasserstoffen werden von der Hybridisierung und der Elektronendichte des betrachteten Kerns bestimmt. Die starke Zunahme der Abschirmung von Olefin-C-Atomen durch Komplexbildung, wie es auch bei $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$ der Fall ist [$\delta_{\text{C}}=39.6$ ppm, $\delta_{\text{C}}(\text{C}_2\text{H}_4)=122.8$ ppm rel. TMS], wurde im wesentlichen durch einen Übergang der Olefin-C-Atome in die sp^3 -Hybridisierung und Zunahme der totalen Elektronendichte durch π -Rückbindung erklärt¹²⁸⁾. Auch die Abschirmung bei Sulfinokomplexen läßt sich durch die Annahme einer olefinanalogen Bindung, wie sie in Struktur E vorliegt, erklären; aus einem gefüllten Metallorbital kann durch Rückbindung Elektronendichte in das π^* -Sulfin-Orbital gelangen:



Die quaternären Sulfin-Kohlenstoffatome C 10 - C 13 in 36a und 36b erfahren dagegen eine Tieffeldverschiebung durch die Komplexbildung. Die Signale der übrigen Sulfin-Kohlenstoffatome bleiben bei der Komplexbildung entweder weitgehend unverändert oder werden hochfeldverschoben. Eine Erklärung für diese entgegengesetzten Koordinationsverschiebungen kann nicht gegeben werden.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum von 36b ist gegenüber dem Spektrum von 36a durch auftretende ^{195}Pt - ^{13}C -Kopplungen komplizierter. Obwohl die $^1J_{^{195}\text{Pt}-^{13}\text{C}}$ -Kopplung des Sulfin-C-Atoms C 9 dem Spektrum von 36b nicht entnommen wer-

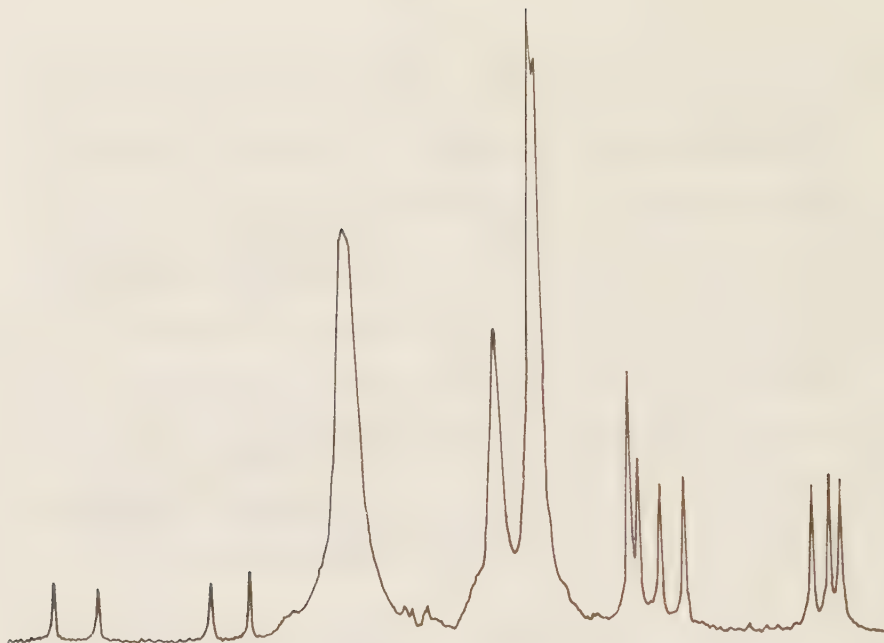


Abb. 7. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $(\text{PPh}_3)_2\text{Pd}(9\text{-Fluorenylidensulfon})$ (36a) in $\text{d}_8\text{-THF}$ (ca. 45 000 scans).

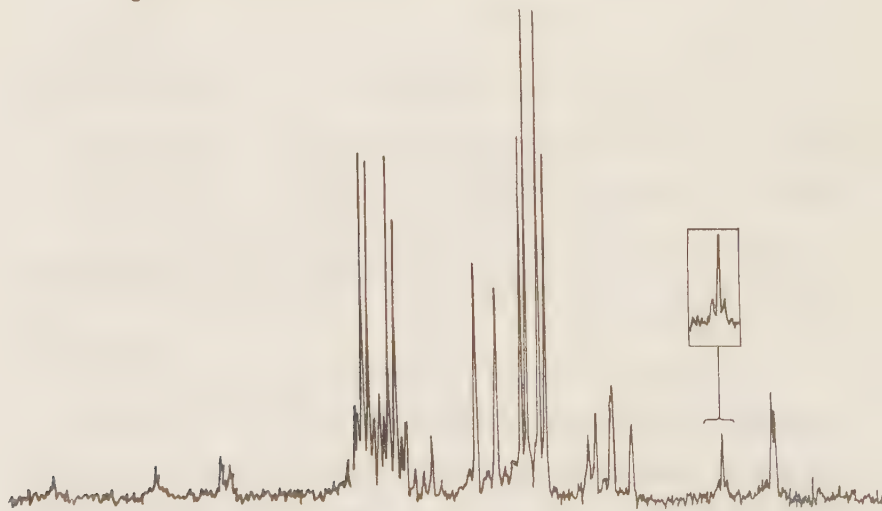


Abb. 8. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(9\text{-Fluorenylidensulfon})$ (36b) in CDCl_3 (ca. 21 000 scans).

den kann, muß eine ähnlich starke Kopplung wie im $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$ ($^1\text{J}_{^{195}\text{Pt}-^{13}\text{C}} = 194 \text{ Hz}^{128})$ angenommen werden. Selbstverständlich sollte auch eine Kopplung zu den beiden cis- bzw. trans-ständigen Phosphorkernen erfolgen. Ein Vergleich der ^{13}C -Spektren von 36a und 36b zeigt deutlich, daß auch die quaternären Sulfin-C-Atome C 10 - C 13 mit ^{195}Pt gekoppelt sind. Die reproduzierbare 1:4:1-Triplett-Struktur des ^{13}C -Signals bei 120.9 ppm im Spektrum des Platinkomplexes 36b zeigt die Kopplung zu einem weiteren Sulfin-Kohlenstoff an; daß es sich bei diesem Signal nicht um C 9 handelt, kann durch das ^1H -gekoppelte ^{13}C -NMR-Spektrum von 36b unterschieden werden. Man findet eine Aufspaltung dieses Signals entsprechend einer $^1\text{J}_{^{13}\text{C}-^1\text{H}}$ -Kopplung. Es ist daher anzunehmen, daß es sich bei diesem Signal entweder um C 1 oder C 8 des Sulfin handelt.

Die Kopplungskonstanten $^1\text{J}_{^{195}\text{Pt}-^{13}\text{C}}$ werden vom Fermi-Kontaktterm dominiert¹²⁹); wenig ist dagegen über die Faktoren bekannt, die die Kopplungskonstanten über mehr als eine Bindung beeinflussen. $^{195}\text{Pt}-^{13}\text{C}$ -Kopplungen über mehr als eine Bindung wurden auch bei Norbornenyl-Komplexen von Pt(II) gemessen¹³⁰). Das Auftreten der ^{195}Pt -Kopplungen zu den Sulfin-C-Atomen C 10 - C 13 und C 1 bzw. C 8 und die Größe der Kopplungskonstanten im Spektrum von 36b sind ohne Zweifel weitere Argumente für die vorgeschlagene η^2 -Koordination über die C=S-Doppelbindung.

Die Dublettaufspaltung der ^{13}C -Signale der Phosphinliganden in den Spektren von 36b und 36c bestätigt die cis-Anordnung von zwei Phosphinen am Metall. Die Werte für $\text{J}_{^{31}\text{P}_\text{A}-^{13}\text{C}} - \text{J}_{^{31}\text{P}_\text{B}-^{13}\text{C}}$ betragen im allgemeinen nur einige Hz oder einige Zehnfache von Hz und wenn $^2\text{J}_{^{31}\text{P}_\text{A}-^{31}\text{P}_\text{B}}$ klein ist, wie es bei einer cis-Phosphin-Anordnung der Fall ist, dann bestehen die ^{13}C -Resonanzen aus Dubletts; im Falle eines Wertes für $^2\text{J}_{^{31}\text{P}_\text{A}-^{31}\text{P}_\text{B}}$ im Bereich von mehreren hundert Hz (trans-Phosphin-Anordnung), ...

Tab. 15. ^{13}C -NMR-Daten^{a)} der Sulfinkomplexe 36a-c und von Triphenylphosphin ¹³¹⁾

Verbindung	Sulfin- kohlenstoffe	Phosphinkohlenstoffe										b)			
		C1	C1'	C2	C2'	C3	C3'	C4	C4'	C1	C2	C3	C4	$J_{\text{P-A}}^{31}\text{P}-^{13}\text{C}$	$-J_{\text{P-B}}^{31}\text{P}-^{13}\text{C}$
<u>36a^{c)}</u>	119.1, 119.5, 120.0 123.8, 124.5, 125.1, 125.4, 131.5(?), 132.1(?), 136.7(?), 137.8, 141.3, 142.6	133.7 ^{d)}	133.7 ^{d)}	133.7 ^{d)}	133.7 ^{d)}	128.2 ^{d)}	128.0 ^{d)}	129.3 ^{d)}		-	-	-	-		
<u>36b^{e)}</u>	119.0, 119.1, 120.9 ^{f)} , 124.2, 124.9, 125.5, 125.8, 131.6, 139.1, 139.4, 141.8, 145.6 ^{g)}	$\sim 134^{\text{h)}$	$\sim 133^{\text{h)}$	134.0	133.0	128.2	127.5	130.0	129.2	10	12.2	9.8	3		
<u>36c^{e)}</u>	56.2(OCH_3), 100.8, 112.8, 122.5, 124.9, 125.9, 129.2, 132.5, 132.6, 133.0, 134.8 ^{g)}	$\sim 134^{\text{h)}$	$\sim 133^{\text{h)}$	133.8	133.3	128.0	127.5	129.7	129.3	10	12	8	3		
PPh_3 ⁱ⁾	-	138.3		134.4		129.2		129.3		12.5	19.7	6.8	0.3		

a) ¹H-Breitbandenkoppelt, δ_{C} gemessen rel. Lösungsmittel, umgerechnet [$(^{13}\text{CDCl}_3)=76.9$; $(^{13}\text{CS}_2)=192.5$; $(^{13}\text{C-d}_8\text{-THF})=25.5$ und 67.8] rel. TMS; δ in ppm, J in Hz. b) Für C1 und C1' usw. identisch. c) In $\text{d}_8\text{-THF}$. d) Nicht aufgelöst. e) In CDCl_3 . f) $J_{195\text{-Pt-}^{13}\text{C}} \approx 16$. g) Signale werden teilweise von Triphenylphosphinsignalen überlagert und sind daher nicht vollständig. h) Von C2-Signalen teilweise überlagert; $J_{195\text{-Pt-}^{13}\text{C}} \approx 30$. i) In CS_2 .

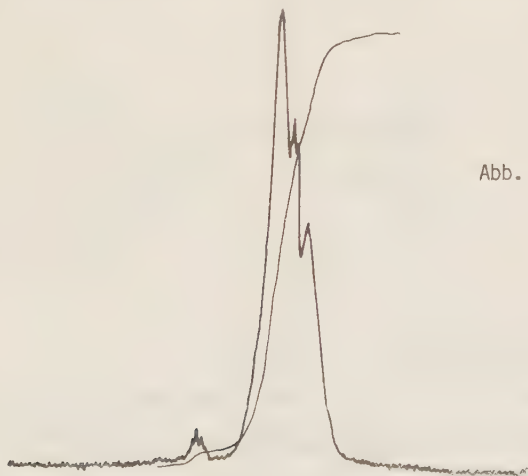
in Triplets beobachten¹³²⁾. Wie erwartet werden für die beiden Phosphine unterschiedliche ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen gefunden. Die Zuordnung der Phosphin- ^{13}C -Signale erfolgte durch Vergleich mit den ^{13}C -NMR-Daten von PPh_3 und $(\text{CO})_5\text{MoPPh}_3$ ¹³³⁾; die C 1-Signale der beiden Phosphine in den Spektren von 36b und 36c sind zusätzlich von Satelliten durch Kopplung mit ^{195}Pt begleitet.

Im Spektrum von 36a fällt auf, daß die Phosphinsignale nur eine geringe Auflösung zeigen. Diese Beobachtung stimmt mit den Befunden der ^{31}P -NMR-Spektroskopie überein (vgl. S. 51).

3.1.3.4. ^1H -NMR-Spektren

In den Protonenspektren der 9-Fluorenylidensulfinkomplexe 36a und 36b findet man neben dem intensiven Multipllett der aromatischen Protonen ein wenig intensives Multipllett bei tieferem Feld. Dies kann wie beim freien 9-Fluorenylidensulfon (35a) dem durch die S=O-Gruppe entschirmten Wasserstoff am C 1-Atom zugeordnet werden; daraus ergibt sich auch für die komplexgebundenen Sulfine eine gewinkelte Struktur (Abb. 9).

Abb. 9. ^1H -NMR-Spektrum von 36a
in CDCl_3 (Aromatenbereich).



Das Proton der $-\text{CH}=\text{S}=\text{O}$ -Einheit im Sulfin 35b ist stark entschirmt (siehe Tab. 14). Nach Komplexbildung läßt sich dieses Proton im ^1H -NMR-Spektrum nicht mehr feststellen; es ist anzunehmen, daß durch das Metall eine starke Abschirmung des Sulfinprotons erfolgt und das Signal in den Bereich der aromatischen Protonen verschoben wird, wodurch es nicht mehr lokalisierbar ist. Eine ähnlich starke Abschirmung erfahren auch die Protonen des Äthylens ($\delta_{\text{H}}=5.25$ ppm) in $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$ ($\delta_{\text{H}}=2.59$ ppm)¹²⁰).

Tab. 16. ^1H -NMR-chemische Verschiebungen der Sulfinkomplexe 36a-c
(δ in ppm, rel. intern. TMS)

Verbindung	δ_{H}	Zuordnung	Solvens
<u>36a</u>	~ 7.2	H 2 - H 8 und Phosphin-H	CDCl_3
	8.50	H 1	
<u>36b</u>	~ 7.1	H 2 - H 8 und Phosphin-H	CDCl_3
	8.56	H 1	
<u>36c</u>	3.45	OCH_3	CDCl_3
	~ 7.1	Aromaten-H und Phosphin-H	
	?	$-\text{CH}=\text{S}=\text{O}$	

3.1.3.5. ^{195}Pt -NMR-Spektrum von 36b

Eine nützliche Ergänzung zur ^{31}P -, ^{13}C - und ^1H -NMR-Spektroskopie ist die ^{195}Pt -NMR-Spektroskopie. Der Bereich der ^{195}Pt -NMR-chemischen Verschiebung ist größer als 10 000 ppm und Änderungen der Molekülstruktur

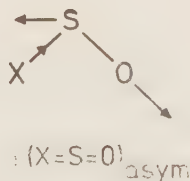
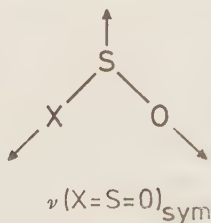
sind im allgemeinen mit einem Wechsel bei $\delta_{195\text{Pt}}$ von mehreren hundert ppm verbunden. Zusätzlich liefert die Multipllettstruktur, resultierend von einer Kopplung mit Phosphor-Kernen, direkt die Zahl und Art der an das Platin gebundenen Phosphoratome.

Das ^{195}Pt -Spektrum von 36b in CDCl_3 kann als der X-Teil eines ABX-Spin-systems analysiert werden, wodurch wieder die Bindung von zwei verschiedenen Phosphoratomen an das Platin demonstriert wird. Die Kopplungskonstanten $^1J_{195\text{Pt}-31\text{P}_A}$ und $^1J_{195\text{Pt}-31\text{P}_B}$ entsprechen den im ^{31}P -NMR-Spektrum gefundenen Werten. Die chemische Verschiebung $\delta_{195\text{Pt}}$ wird mit 1505 ppm bei höherem Feld als in $\text{cis}[(\text{CH}_3)_2\text{S}]_2\text{PtCl}_2$ gefunden. Nicht überraschend ist die Ähnlichkeit mit dem für $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$ gemessenen $\delta_{195\text{Pt}}$ -Wert von 1514 ppm^{134h}.

Obwohl die Literatur, die sich mit ^{195}Pt -NMR befaßt, seit den ersten Arbeiten^{134a-c} mit diesem Kern anwächst^{134d-n}, gibt es bislang keine Theorie zur Interpretation der chemischen Verschiebungen von ^{195}Pt . Die bisherigen Arbeiten stimmen darin überein, daß σ_p , der paramagnetische Abschirmungsbeitrag zur Gesamtabschirmung σ , dominierend für Platin-195 ist.

3.1.3.6. Diskussion der IR-Spektren

Bei sauerstoffhaltigen Thiocumulenen, $\text{X}=\text{S}=\text{O}$ ($\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{NR}, \text{CR}_2$), werden eine symmetrische und eine antisymmetrische $\text{X}=\text{S}=\text{O}$ -Streckschwingung beobachtet:



Die Bande mit der höheren Frequenz wird der antisymmetrischen Streck-schwingung zugeschrieben.

η^2 -Koordination der Thiocumulene führt stets zu einer Erniedrigung der $\nu(X=S=O)_{\text{sym}}$ - und $\nu(X=S=O)_{\text{asym}}$ -Frequenzen (Tab. 17). Kürzlich wurde durch ^{18}O -Markierung festgestellt^{116b)}, daß eine sehr schwache bzw. sehr starke Bande im Bereich $895 - 948 \text{ cm}^{-1}$ das Vorliegen von S,O-gebundenem SO_2 beweist. Angesichts der großen Intensitätsdifferenzen dieser Bande in den zwei bekannten $\eta^2\text{-SO}_2$ -Komplexen und der geringen Zahl von vergleichbaren $\eta^2\text{-SO}_2$ -Komplexen erscheint jedoch bei der Anwendung dieser Bande zur Ermittlung der Bindungsart in $X=S=O$ -Komplexen Vorsicht angebracht.

Tab. 17. $\nu(X=S=O)$ -Schwingungen (in cm^{-1}) von Thiocumulenonen und η^2 -Thiocumulenkomplexen ($X = \text{O}, \text{S}, \text{NR}$)

Verbindung	$\nu(X=S=O)$	Lit.
SO_2	1362 st, 1151 st	135
$\text{Rh}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2(\eta^2\text{-SO}_2)$	1138 st, 948 st	116a
$\text{RuCl}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2(\eta^2\text{-SO}_2)$	1140 - 1155 st, 895 s	116b
S_2O	1165 st, 679 st	136
$(\text{dppe})_2\text{Ir}^{\oplus}\begin{array}{c} \text{S} \\ \\ \text{S}=\text{O} \end{array}$	1043 ^{a)}	21
RNSO	1274 - 1296 st, 1178 - 1137 st	137
$(\text{PPh}_3)_2\text{M}^{\oplus}\begin{array}{c} \text{NR} \\ \\ \text{S}=\text{O} \end{array}$	1041 - 1055 st	36, 106

a) Keine Intensitätsangaben.

Auch bei der Koordination von Sulfinen an Übergangsmetalle wird eine deutliche Erniedrigung der $\nu(\text{R}_2\text{C}=\text{S}=\text{O})$ -Frequenzen beobachtet (Tab. 18). Intensive Banden der Sulfinkomplexe 36a-c liegen bei ca. 1000 cm^{-1} und schwächere Banden treten zwischen 963 und 915 cm^{-1} auf. Bei den Vinylsulfinkomplexen wurden starke Banden im Bereich $1070 - 950\text{ cm}^{-1}$ gemessen²⁸⁾; es wurde daraus auf C,S-Koordination geschlossen, jedoch im Falle der Co-Komplexe auch die Möglichkeit einer S,O-Metallbindung nicht ausgeschlossen.

Tab. 18. IR-Daten (cm^{-1}) von Sulfinen und Sulfinkomplexen

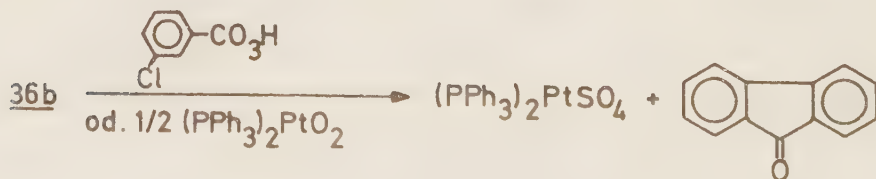
Verbindung	$\nu(\text{R}_2\text{C}=\text{S}=\text{O})$	andere Frequenzen
<u>35a</u>	1120 st, 1019 st ⁹³⁾	
<u>35b</u>	1065 st, 1040 st ¹⁰⁸⁾	
<u>36a</u> ^{a)}	1017 st, 963 m	525 st, 513 st, 508 sh, 502 sh, 491 st [$\delta(\text{PC}_3)$]
<u>36b</u> ^{a)}	1008 st, 952 s	536, 518, 510, 497 ^{b)} [$\delta(\text{PC}_3)$]
<u>36c</u> ^{a)}	996 st, 983 st	537, 518, 508, 495 ^{b)}
	930 sh, 915 sh	[$\delta(\text{PC}_3)$]
<u>37</u> ^{c)}	-	2075 s, 1973 s ^{d)} , 1930 st, 1892 m [$\nu(\text{CO})$]
$\text{L}_n\text{M}(\text{Vinylsulfin})$ M=Fe	1020 - 1070 st ²⁸⁾	
M=Co	950 - 995 st	
$\text{TiCl}_4 \cdot \text{Ph}_2\text{CSO}$	1102, 1020 ^{b)} 139)	

a) Fest in Nujol. b) Alle stark. c) In THF; $\nu(\text{R}_2\text{C}=\text{S}=\text{O})$ nicht feststellbar infolge Überlagerung mit THF-Banden. d) Wahrscheinlich $\text{W}(\text{CO})_6$ -Bande.

Die intensiven $\nu(X=S=O)$ -Banden der Sulfinkomplexe 36a-c liegen bei ähnlichen Frequenzen wie die $\nu(X=S=O)$ -Banden von S_2O - und N-Sulfinylamin-Komplexen und befinden sich im charakteristischen Bereich von Metall-S-Sulfenato-Komplexen¹³⁸⁾. Diese Vergleiche favorisieren eine Koordination über die C=S- π -Bindung. Von dem vor kurzem dargestellten Addukt von Diphenylsulfon mit $TiCl_4$ ¹³⁹⁾ wird keine wesentliche Änderung der $\nu(X=S=O)$ -Banden gegenüber dem freien Diphenylsulfon berichtet. Dies zeigt, daß keine kovalente Bindung zwischen dem Titan und der Sulfin-Gruppe ausgebildet wird; die Bindung beruht eher auf schwachen elektrostatischen Anziehungskräften. Die Koordination im Pentacarbonylkomplex 37 erfolgt sicher ebenfalls nicht "side on", sondern nur über das O- oder S-Atom. Die gefundenen $\delta(PC_3)$ -Banden bestätigen die cis-Anordnung der beiden Triphenylphosphinliganden in 36a-c (vergl. Kap. 2.3.3.3).

3.1.4. Chemisches Verhalten

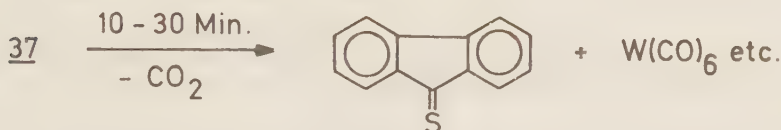
Die Oxidation von Sulfinkomplexen könnte zu koordinierten Sulfoxen, R_2CSO_2 , führen. Die Reaktion von 36b mit einem Äquivalent m-Cl-Perbenzoesäure bzw. $(PPh_3)_2PtO_2$ liefert jedoch den bekannten Sulfatokomplex $(PPh_3)_2Pt(SO_4)$ ¹⁴⁰⁾ und Fluorenon als einzige isolierbare neue Verbindungen:



Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit der Luftoxidation von $(PPh_3)_2Pt(SO_2)$ ¹²¹⁾ wo ebenfalls der Sulfatokomplex entsteht; auch bei der Umsetzung von N-Sulfinylamin mit $(PPh_3)_2PtO_2$ entsteht $(PPh_3)_2Pt(SO_4)$ ¹⁰⁶⁾.

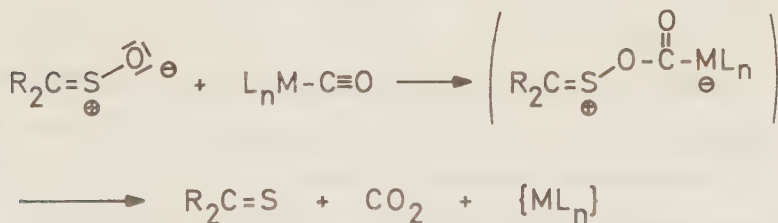
Die Umwandlung der freien Sulfin-Funktion in die Carbonylgruppe durch Oxidation mit Persäuren wurde bereits früher beobachtet⁹³⁾. Als Zwischenstufe für die Oxidation des Sulfinkomplexes 36b kann ein SO- bzw. SO₂-Komplex angenommen werden, da auch bei der Oxidation von freien Sulfinen die Bildung von SO bzw. SO₂ festgestellt wurde.

Im Vergleich mit anderen X=S=O-Derivaten ist die S=O-Bindung in Sulfinen relativ schwach - in Einklang mit der experimentell beobachteten reduktiven O-Abspaltung von Sulfinen^{93,141)}. Die Deoxygenierung von 9-Fluorenylidensulfin erfolgt bei der Reaktion dieses Sulfin mit W(CO)₅THF in THF.



Der zunächst entstehende Pentacarbonylkomplex 37 ist nicht stabil und nach etwa 10 Minuten beginnt die Bildung von Thiofluorenon, das an seiner intensiv grünen Farbe leicht erkannt werden kann.

Auch die Reaktion von Diarylsulfinen mit Fe₂(CO)₉ oder Mn₂(CO)₁₀ führt zur Deoxygenierung und nachfolgender ortho-Metallierung der Aryl-substituenten¹⁴²⁾. Die Reduktion der Sulfine verläuft entsprechend den

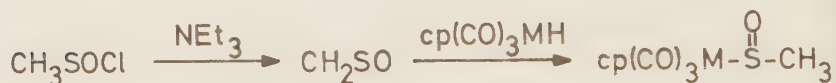


berechneten Gesamtladungsdichten des "Sulfin" durch nucleophilen Angriff des Sulfin-Sauerstoffs an einer Carbonylgruppe und folgende Abspaltung von

Kohlendioxid. Die gebildete Thiocarbonyl-Verbindung bleibt dann unverändert oder kann in Gegenwart von weiterem Metallcarbonyl zusätzliche Reaktionen, wie etwa ortho-Metallierung, eingehen.

Metallcarbonyle sind auch exzellente Reagenzien zur analogen Deoxygenierung von Sulfoxiden zu Sulfiden¹⁴³⁾ und von N-Phenyl-sulfinylamin zu Thionitrosobenzol²⁴⁾. Ergänzend ist festzustellen, daß die Deoxygenierung von S=O-Verbindungen ähnlich verläuft wie die Deoxygenierung von N-O-Verbindungen mit Metallcarbonylen (vergl. Kap. 2.3.5.2).

Vor kurzem wurde die Einschlebung von "Sulfin" in die Metall-Wasserstoff-Bindung berichtet¹⁴⁴⁾:



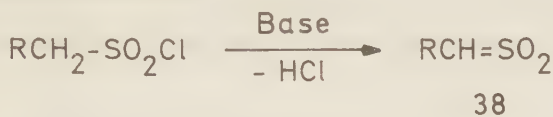
Dabei wurde das "Sulfin" aus Methansulfinylchlorid und Triäthylamin erzeugt. Dies steht jedoch in bemerkenswertem Gegensatz zu Versuchen, auf gleiche Weise, das "Sulfin" in Substanz zu gewinnen oder es durch Cycloadditionen abzufangen und nachzuweisen^{107,145)}.

3.2. Untersuchungen zur Stabilisierung von Sulfenen

3.2.1. Einleitung

Als Sulfene werden die S,S-Dioxide von Thioaldehyden und Thioketonen bezeichnet. Sie sind formal die inneren Anhydride von Sulfonsäuren und sind Derivate des Schwefeltrioxids. Obwohl SO_3 sehr stabil ist und ein häufig benutztes Reagens ist, ist das Kohlenstoffanaloge, "Sulfen", $\text{CH}_2=\text{SO}_2$, direkt nur bei Temperaturen unter -150°C zu beobachten¹⁴⁶⁾.

Die "in situ"-Darstellung der Sulfene 38 erfolgt durch Einwirkung von starken Basen auf α -Alkyl-sulfonylchloride⁹³⁾:



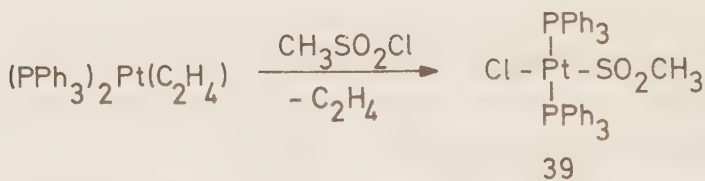
In Abwesenheit von anderen Cycloaddenden erfolgt Oligomerisation¹⁴⁷⁾. Das Verhalten der Sulfene in Lösung ist durch den Angriff von Elektrophilen am Kohlenstoff und von Nucleophilen am Schwefel^{93,146,148)} charakterisiert. Die Tatsache, daß bis heute noch kein Sulfen und nur einige Sulfine isoliert wurden, macht deutlich, daß die Unbeständigkeit der Thiocarbonyl-Verbindungen durch S-Oxidation noch gesteigert wird.

Kürzlich wurde die Darstellung stabiler Sulfenkomplexe von Pt(0) und Ir(0) berichtet¹⁴⁹⁾. Da die NMR-Daten noch nicht beschrieben waren, wurde die Darstellung dieser Komplexe nochmals versucht.

3.2.2. Ergebnisse

Die Umsetzung der Et₂O-Suspensionen von (PPh₃)₄Pt bzw. (PPh₃)₂Pt(C₂H₄) mit "Sulfen", das nach Opitz¹⁵⁰⁾ aus CH₃SO₂Cl und NEt₃ dargestellt wurde, führt bei -50°C zu einer schwach gelb gefärbten Verbindung. Auf Grund des IR-Spektrums wurde dieser Verbindung die Struktur eines Sulfenadduktes zugeschrieben¹⁴⁹⁾. Das IR-Spektrum zeigt zwei $\nu(\text{SO}_2)$ -Schwingungen bei 1217 und 1069 cm⁻¹ (in Nujol) und eine Schwingung im $\nu(\text{Pt-Cl})$ -Bereich bei 303 cm⁻¹. Im ¹H-NMR-Spektrum findet man neben Signalen im Aromatenbereich ein 1:4:1-Triplett bei $\delta = 1.92$ ppm (Intensitätsverhältnis 10:1); die Kopplung $J_{\text{Pt-}^1\text{H}}$ beträgt 8 Hz. Das ³¹P-NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei 33.1 ppm (rel. H₃PO₄), mit einer ¹⁹⁵Pt-³¹P-Kopplung von 3020 Hz. Ins-

besondere das Auftreten einer $\nu(\text{Pt-Cl})$ -Schwingung ist nicht im Einklang mit der vorgeschlagenen Struktur. Bei der vorliegenden Verbindung handelt es sich vielmehr um den Sulfinatkomplex 39, der auch durch oxidative Addition von Methansulfonylchlorid an $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$ in THF erhalten werden kann:



Die trans-Struktur ergibt sich aus dem Auftreten von nur drei starken $\delta(\text{PC}_3)$ -Schwingungsbanden bei ca. 500 cm^{-1} . Die $\nu(\text{SO}_2)$ -Schwingungen liegen im typischen Bereich von S-gebundenen Sulfinatkomplexen.

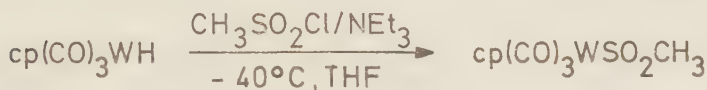
Das Ausbleiben der Sulfenkomplexbildung ist entweder darauf zurückzuführen, daß unter den angewandten Bedingungen keine Sulfenbildung erfolgt oder daß eine kompliziertere Reaktion vorliegt, bei der gebildetes Sulfen bzw. gebildeter Sulfenkomplex einer Weiterreaktion unterliegt. So ist bemerkenswert, daß als Nebenprodukt der Hydridokomplex $\text{H}(\text{Cl})\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ nachgewiesen werden kann; 39 könnte durch "Insertion" von Sulfen in die Pt-H-Bindung entstehen.

Für die berichteten Ir(I)-"Sulfen"-Addukte und Phenylsulfen-Komplexe sind auf Grund ähnlicher NMR-Spektren¹⁵¹⁾ analoge Sulfinatstrukturen wie 39 anzunehmen.

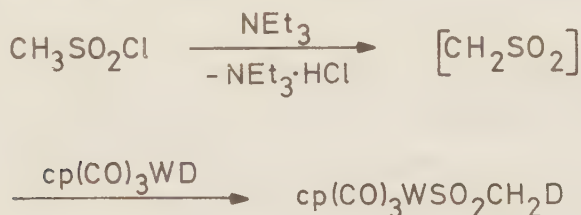
Im übrigen waren auch Versuche zur Stabilisierung von Vinylsulfen an Übergangsmetallen nicht erfolgreich¹⁵²⁾.

3.2.3. Zum Mechanismus der Sulfen-"Einschiebung" in die Metall-Wasserstoff-Bindung

Eine Sulfen-"Insertion" in die Wolfram-Wasserstoff-Bindung wurde vor kurzem als erste Sulfenreaktion in der Komplexchemie beschrieben¹⁵³⁾:



Hierfür wurde auf Grund eines Deuterierungsexperimentes ein Insertions-Mechanismus vorgeschlagen¹⁵⁴⁾:

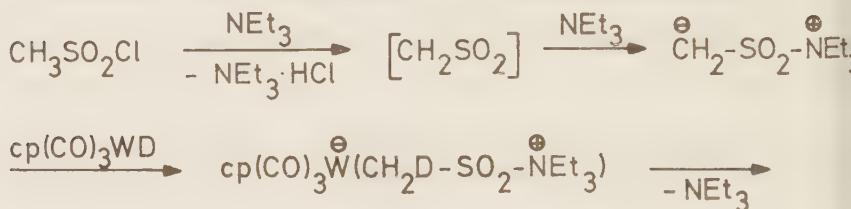


Schema 1. Reaktion von "Sulfen" mit $\text{cp}(\text{CO})_3\text{WD}$ nach dem Insertions-mechanismus

Danach erfolgt zunächst intramolekulare HCl-Abspaltung zum "Sulfen" und anschließende Insertion des "Sulfens" in die W-D-Bindung.

Neben diesem unkomplizierten Insertionsmechanismus erscheint jedoch ein anderer Weg wahrscheinlicher. Methansulfonylchlorid reagiert mit sperrigen Basen, wie Triäthylamin, in Gegenwart von deuterierten Säuren (D_2O , ROD etc.) stets zu monodeuterierten Produkten¹⁵⁵⁾. Dafür wurde ein Reaktionsverlauf unter primärer "Sulfen"-Bildung nachgewiesen; in der nächsten Stufe erfolgt mit der Base eine Adduktbildung. Diese "Sulfen"-Base-Addukte sind in gewissen Fällen sogar isolierbar⁹³⁾. Das Addukt wird anschließend durch Reak-

tion mit der Säure, hier das $\text{cp}(\text{CO})_3\text{WD}$, am α -C-Atom deuteriert. Weiterreaktion unter Basenaustritt führt zum monodeuterierten Endprodukt.



Schema 2. Reaktion von "Sulfen" mit $\text{cp}(\text{CO})_3\text{WD}$ nach dem Substitutionsmechanismus

Für diesen Reaktionsverlauf spricht auch die Stöchiometrie der Reaktion, bei der stets zwei Basenäquivalente pro Methansulfonylchlorid notwendig sind. Der erhaltene α -deuterierte Sulfinatkomplex durch Reaktion von $\text{cp}(\text{CO})_3\text{WD}$ mit $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}/\text{NEt}_3$ beweist lediglich das intermediäre Auftreten von "Sulfen" während der Reaktion, jedoch keineswegs eine nachfolgende Insertion des "Sulfens" in die W-D-Bindung.

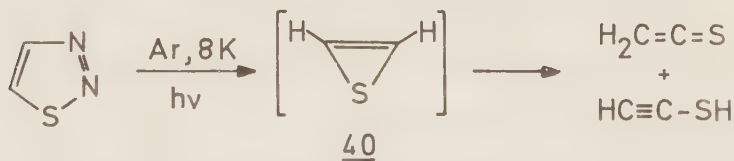
4. Reaktionen von 1-Methyl-2,3-di-*t*-butyl-thiirenium-tetrafluoroborat mit Übergangsmetallkomplexen

4.1. Einleitung

Thiiren (40) und die analogen dreigliedrigen Heterocyclen, Oxiren (41), Seleniren (42) und Azirin (43), sind als Prototypen antiaromatischer Spezies von Interesse¹⁵⁶⁾.



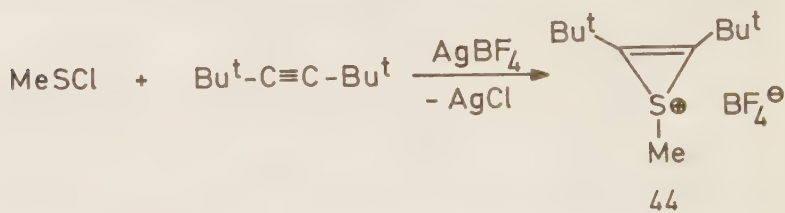
Bis heute wurde keines dieser Moleküle mit cyclischer 4π - Elektronenanzordnung isoliert. Viele Arbeiten beschäftigen sich mit diesen Verbindungen, die als instabile Zwischenstufen diskutiert werden^{156,157)}. Durch Photolyse von Thiadiazol und Anwendung der Matrixtechnik¹⁵⁸⁾ gelang der spektroskopische Nachweis von Thiiren, das unter den Reaktionsbedingungen in Äthynylmerkaptan und Thioketen übergeht:



Die Photolyse von Thiadiazol in Gegenwart von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ führt zu einem Fe-Komplex mit einem weiteren Thiirenisomeren, dem Thioketocarbon³⁰⁾ (siehe Kap. A.1). Auch Komplexe mit Derivaten der Thioketene²⁹⁾ und Äthynylthioäthern¹⁵⁹⁾ sind bekannt. Bei einer Oxidation des Schwefels bleibt jedoch das Thiiren-Gerüst erhalten: Thiiren-1-oxid¹⁶⁰⁾ und Thiiren-1-dioxid¹⁶¹⁾

sind stabil. Von Thiiren-1-dioxid wurde auch die Darstellung von Pt-, Pd- und Ir-Komplexen beschrieben¹⁶²⁾; die Bindung an das Metall erfolgt über die C=C-Bindung.

Hier sollte nun untersucht werden, welches Verhalten ein kürzlich dargestelltes Derivat des Thiirens, das 1-Methyl-2,3-di-t-butyl-thiirenium-tetrafluoroborat (44)^{163a)}, gegenüber Übergangsmetallkomplexen zeigt.

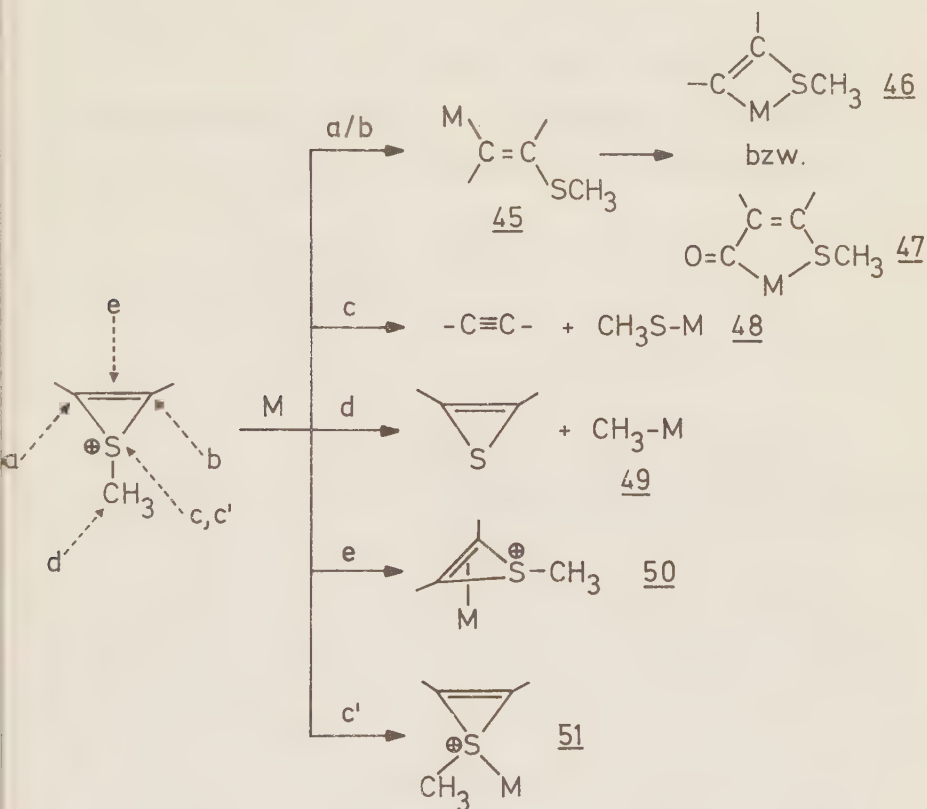


Die Tieftemperatur-Röntgenstrukturanalyse^{163b)} von 44 bestätigt die Vorhersage einer pyramidalen Konformation des Schwefels auf Grund von SCF-MO-Berechnungen^{163c)}; das Molekül weicht einer antiaromatischen planaren Konformation aus.

4.2. Reaktionsmöglichkeiten von Thiireniumionen

Der Angriff von Übergangsmetallen auf Thiireniumionen kann theoretisch an fünf verschiedenen Zentren, wie es in Schema 3 dargestellt ist, erfolgen. Thiireniumionen werden bevorzugt von Nucleophilen angegriffen¹⁶⁴⁾. Der Angriff von nucleophilen Metallkomplexen M (d.h. Komplexe von Metallen in niederen Oxidationsstufen) an den Kohlenstoffatomen der Doppelbindung könnte zu metallsubstituierten Methylthiovinylverbindungen 45 führen, die zu den Chelatkomplexen 46 bzw. unter CO-Insertion zu 47 weiterreagieren sollten (Weg a/b). Verbindungen des Strukturtyps 47 sind bereits durch Reaktion von Metallcarbonylhydriden mit $\text{PhS-C}\equiv\text{C-NEt}_2$ erhalten worden¹⁵⁹⁾. Ein Angriff des Nucleophils am Schwefel (Weg c) liefert ein Alkin und den Mercaptokomplexe

48, während der Angriff am Methyl-Kohlenstoff (Weg d) zur Bildung eines Thiirens und zur Methylierung des Metallkomplexes führt. Die Anwesenheit der C=C-Doppelbindung könnte die Bildung eines Olefinkomplexes ermöglichen (Weg e); Olefinkomplexe anderer gespannter Dreiringe sind durchaus bekannt^{162,165}).

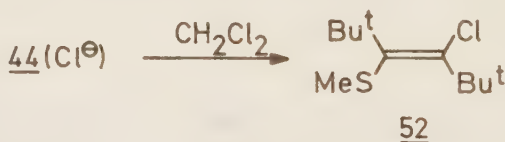


Schema 3. Die fünf Angriffsmöglichkeiten (nucleophil u. elektrophil) von Übergangsmetallen an Thiireniumionen.

Der Angriff des Schwefels kann auch elektrophil durch Übergangsmetalle erfolgen (Weg c'). Die vor kurzem bekannt gewordenen Komplexe mit Sulfonium-

Kationen, $[(\text{NH}_3)_5\text{RuS}(\text{CH}_3)_3](\text{PF}_6)_3$ ^{166a)} und $[\text{cpMn}(\text{CO})_2\text{SR}_3]\text{BF}_4$ ^{166b)}, lassen die Bildung des Donorkomplexes 51 nicht unmöglich erscheinen.

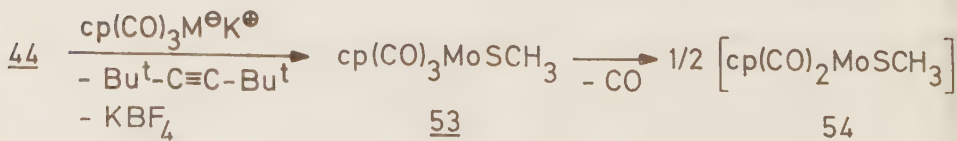
Produktanalysen von Reaktionen, bei denen Thiireniumionen als Zwischenstufen auftreten, sind in Übereinstimmung mit einem nucleophilen Angriff an den Ringkohlenstoffen und am Schwefel¹⁶⁴⁾. Für einen nucleophilen Angriff am exocyclischen Kohlenstoff eines Thiireniumions existiert kein Beispiel. Die einzige bekannte Reaktion eines bei Raumtemperatur stabilen Thiireniumions mit einem Nucleophil ist die Reaktion des Chloridions mit 44 unter Bildung des (E)-1,2-Di-t-butyl-2-methylthiovinylchlorids (52)^{163a)}:



4.3. Untersuchte Reaktionen des Thiireniumsalzes 44

4.3.1. Umsetzung mit $\text{K}^+[\text{cp}(\text{CO})_3\text{Mo}]^-$

Bekanntlich sind Carbonylmetallatanionen starke Nucleophile und entsprechend verlaufen auch die Umsetzungen mit dem Thiireniumsalz 44. Setzt man das Thiireniumsalz mit $\text{K}^+[\text{cp}(\text{CO})_3\text{Mo}]^-$ in THF bei -78°C um, so erhält man vorübergehend eine orange-rote Lösung, die sich beim Auftauen dunkelbraun färbt. Als Endprodukt isoliert man in hoher Ausbeute den dimeren Mercapto-verbrückten Komplex $[\text{cp}(\text{CO})_2\text{MoSCH}_3]_2$, d.h. die Reaktion verläuft unter nucleophilem Angriff am Schwefel und Spaltung des Dreirings:

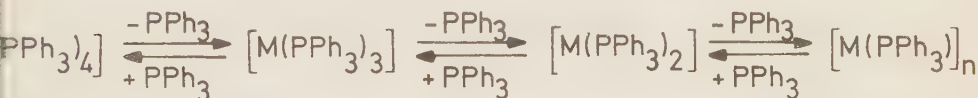


Der monomere Komplex 53, der als Zwischenstufe auftritt¹⁶⁷⁾, ist nicht isolierbar; die Dimerisierung unter CO-Abspaltung ist eine für viele Übergangsmetallcarbonylschwefelverbindungen beobachtete Reaktion^{4,168)}.

Der μ -Methylthio-Komplex 54 wird als Gemisch der syn/anti-Isomeren erhalten, wie dem ¹H-NMR-Spektrum leicht zu entnehmen ist. Das Spektrum zeigt vier Signale bei δ 1.96, 2.1, 5.35 und 5.5 ppm (in CDCl₃); die Signale bei 5.35 und 1.96 ppm weisen das gleiche Intensitätsverhältnis von 5:3 auf wie die beiden anderen Peaks. Die $\nu(\text{CO})$ -Banden in THF werden bei 1955st, 1930^{sh} und 1867 st cm⁻¹ gefunden. 54 wurde auch bereits auf anderem Wege erhalten^{167,169)}.

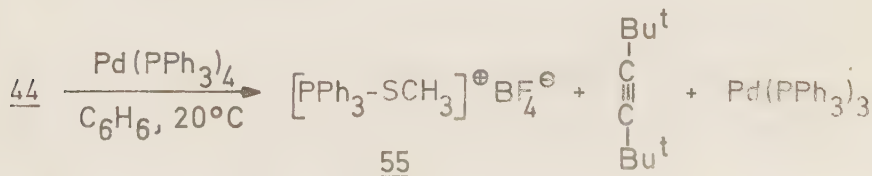
4.3.2. Umsetzung mit Pd(PPh₃)₄

Triphenylphosphin-Komplexe mit Pd(0) und Pt(0) dissoziieren in Lösung unter Bildung von koordinativ ungesättigten Spezies¹⁷⁰⁾:



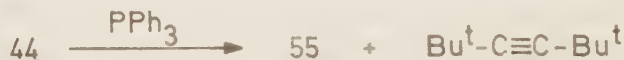
Bei der Umsetzung von Tetrakis(triphenylphosphin)-Komplexen des Palladiums und des Platins besteht daher eine Konkurrenz zwischen den beiden Nucleophilen $\text{M}(\text{PPh}_3)_n$ und PPh_3 .

Setzt man das Thiireniumsalz mit $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ in Benzol bei 20°C um, so erhält man als Produkt nahezu quantitativ das Phosphoniumsalz 55, neben Di-t-butyl-acetylen und $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_3$:



Die ^1H -NMR-Daten von 55 ($\delta_{\text{CH}_3} = 2.52 \text{ ppm}$, $^3\text{J}_{\text{PSCH}} = 15 \text{ Hz}$) stehen in Übereinstimmung mit den Literaturdaten¹⁷¹⁾ für dieses methylierte Triphenylphosphinsulfid.

Dieses Ergebnis wird noch durch eine zweite Umsetzung bestätigt: läßt man stöchiometrische Mengen Triphenylphosphin und Thiireniumsalz 44 in CHCl_3 bei 20°C miteinander reagieren, so erhält man rasch und quantitativ das Phosphoniumsalz 55 und Di-*t*-butyl-acetylen:

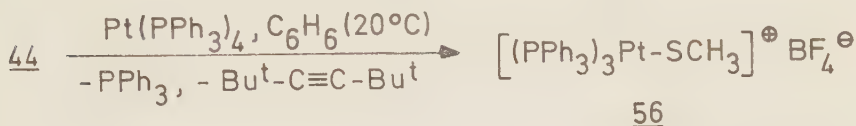


Die Reaktion von $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ mit 44 in CH_2Cl_2 bei -78°C führt zu einer violetten Reaktionslösung, deren ^1H -NMR-Spektrum bei -65°C das Dublett der Verbindung 55 zeigt; neben dem Signal des Di-*t*-butyl-acetylens ($\delta = 1.0 \text{ ppm}$) treten im Bereich des *t*-Butyl-Signals noch einige weniger intensive Signale auf ($\delta = 1.4, 1.3$ und 0.8 ppm), die nicht zugeordnet werden können. Die Aufarbeitung dieses Reaktionsgemisches gelang nicht, da bereits bei Temperaturen ab -30°C vollständige Zersetzung (Schwarzfärbung) eintritt. Auch Tieftemperatur-Säulenchromatographie mit verschiedenen Adsorbentien blieb infolge Zersetzung auf der Säule erfolglos. Daß es sich bei der violetten Verbindung nicht um einen einfachen Acetylenkomplex des Palladiums handelt, zeigt der erfolglose Versuch, Di-*t*-butyl-acetylen und $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ unter gleichen Bedingungen miteinander zur Reaktion zu bringen. Möglicherweise liegt jedoch ein kationischer Methylthiovinylkomplex entsprechend 45 oder 46 vor.

4.3.3. Umsetzung mit $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$

Setzt man das Thiireniumsalz 44 in Benzol mit $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie bei der Reaktion mit $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ um, so erhält

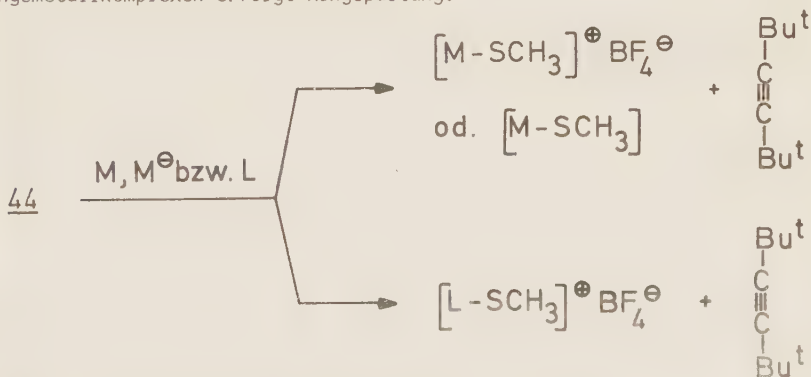
man nicht das Phosphiumsalz 55, sondern nucleophilen Angriff des Platins am Schwefel unter Bildung des kationischen Thiolat-Pt(II)-Komplexes 56:



Dieses abweichende Verhalten steht in Übereinstimmung mit der im Vergleich zum Pd(0) größeren Nucleophilie von Pt(0). Im ^1H -NMR-Spektrum von 56 findet man für die Methylgruppe ein Dublett bei $\delta = 0.43$ ppm (in CDCl_3 , rel. int. TMS), umgeben von ^{195}Pt -Satelliten. Das Dublett rührt von einer Kopplung mit dem trans-ständigen Phosphor her ($^4J_{31\text{P}-^1\text{H}}^{\text{trans}} = 7.6$ Hz); $^4J_{31\text{P}-^1\text{H}}^{\text{cis}}$ ist zu klein und wird nicht beobachtet¹⁷²⁾. Für $^3J_{195\text{Pt}-^1\text{H}}$ wird ein Wert von 38 Hz gefunden, er stimmt mit den Werten von Thiolato(2,2',2''-terpyridin)-platin(II)-Komplexen¹⁷³⁾ gut überein.

4.4. Zusammenfassung

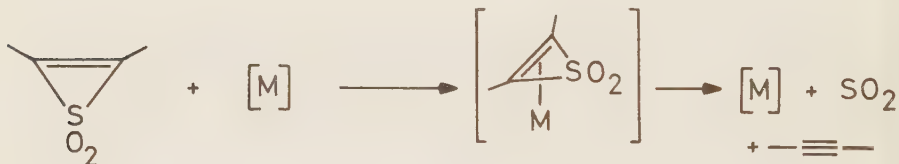
Bei allen durchgeführten Reaktionen des Thiireniumsalzes 44 mit Übergangsmetallkomplexen erfolgt Ringspaltung.



$\text{M} = (\text{PPh}_3)_3\text{Pt}$; $\text{M}^\ominus = \text{cp}(\text{CO})_3\text{Mo}^\ominus$; $\text{L} = \text{PPh}_3$.

Dabei wird der elektrophile Schwefel nucleophil entweder vom Metall oder von einem Liganden (PPh_3) unter Austritt von Di-t-butyl-acetylen angegriffen.

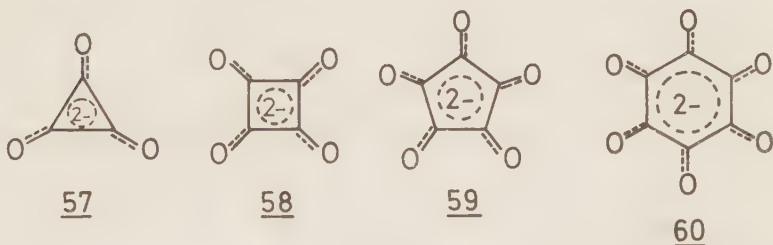
Die große Tendenz zur Ringspaltung bei dreigliedrigen Schwefel-Heterocyclen wurde auch bei Umsetzungen von Thiiran¹⁷⁴⁾, sowie von Thiiren-1-dioxid^{162), 175)} mit Übergangsmetallkomplexen beobachtet:



B. Das Verhalten von Thiokohlenstoffen und Oxokohlenstoffen gegenüber Übergangsmetallverbindungen

1. Oxokohlenstoffe und Pseudooxokohlenstoffe (Übersicht)

Dianionen der monocyclischen "Oxokohlenstoffe" mit der allgemeinen Formel $C_nO_n^{2-}$ (57 - 60) stellen nach West und Niu¹⁷⁶⁾ eine neue Klasse resonanzstabilisierter, nichtbenzenoider aromatischer Substanzen dar. In Übereinstimmung mit MO-Berechnungen findet man aus spektroskopischen Daten und Röntgenstrukturanalysen, daß es sich um planare, symmetrische Systeme handelt, die eine vollständige Delokalisierung der π -Elektronen erlauben.

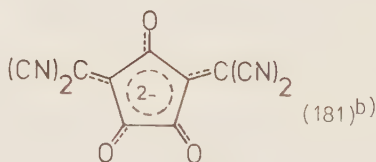
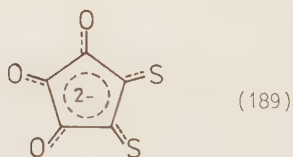
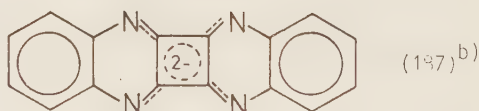
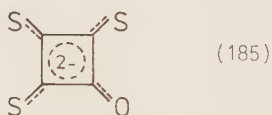
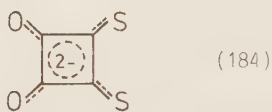
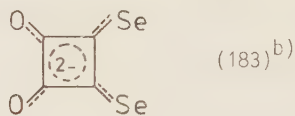
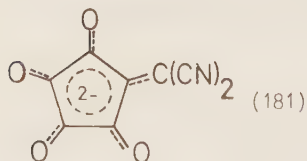
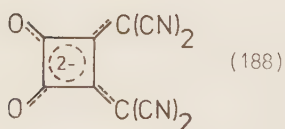
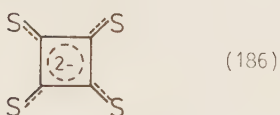
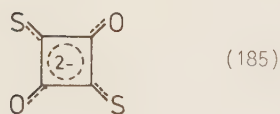
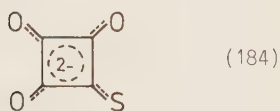
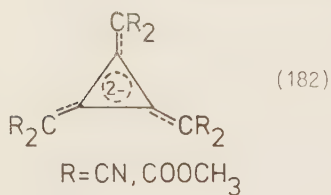


Neben den bekannten Dianionen der Dreiecksäure (57)¹⁷⁷⁾, der Quadratsäure (58)¹⁷⁸⁾, der Krokonsäure (59)¹⁷⁹⁾ und der Rhodizonsäure (60)¹⁸⁰⁾ können auch das Tetraanion des Tetrahydroxy-p-benzochinons und das acyclische Dianion des Dihydroxyacetylen dieser Verbindungsklasse zugeordnet werden¹⁷⁶⁾.

Durch partiellen oder vollständigen Ersatz der Carbonylsauerstoffatome in $C_nO_n^{2-}$ durch andere Atome bzw. Atomgruppen gelangt man zu den "Pseudo-oxokohlenstoffen"¹⁸¹⁾ mit der allgemeinen Formel $C_nO_{n-m}X_m^{2-}$, die vergleichbare, delokalisierte π -Systeme darstellen. Die bislang bekannten Stickstoff-, Schwefel-, Selen- und Manganen-Analogen der Oxokohlenstoffe

sind in Tab. 19 enthalten.

Tab. 19. Pseudooxokohlenstoffe $C_nO_{n-m}X_m^{2-}$ ($X = NR, S, Se, CR_2$)^{a)}



^{a)} Literatur in Klammern.

^{b)} Zweibasige Säure ebenfalls bekannt.

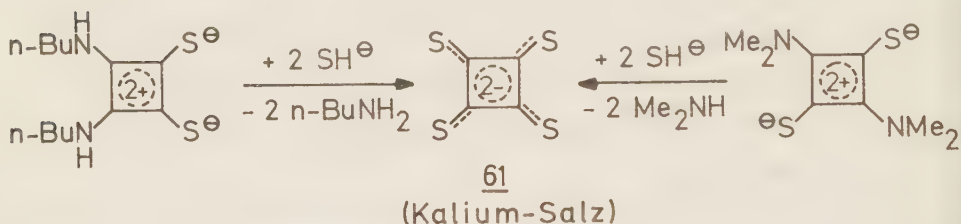
Die Oxokohlenstoffe und Pseudooxokohlenstoffe sind aus mehreren Gründen von komplexchemischem Interesse:

1. Die koplanare Anordnung von n Donoratomen ($n = 3 - 6$) bei den Oxo-
kohlenstoffen und Pseudooxokohlenstoffen mit D_{nh} -Symmetrie ($n = 3 - 6$),
 $C_n O_n^{2-}$ und $C_n X_n^{2-}$ ($X = NR, S, Se$ usw.) und das dadurch bedingte Vor-
liegen von mehreren Chelatanordnungen lassen diese Verbindungsklasse
als interessante planare Brückenliganden erscheinen, die zu unge-
wöhnlichen Polymerstrukturen führen könnten. Die aromatischen Ringe
erlauben möglicherweise in monomeren und polymeren Metallkomplexen
elektrische und magnetische Wechselwirkungen zwischen verknüpften
Metallatomen.
2. Die den Oxokohlenstoffen bzw. Pseudooxokohlenstoffen zugrundeliegenden
Säuren $H_2C_n O_n$ bzw. $H_2C_n O_{n-m} X_m$ sind im allgemeinen starke Säuren,
teilweise mit Mineralsäurecharakter¹⁷⁷); die Protonierung basischer
Metallkomplexe unter Bildung von Hydridkomplexen sollte daher mög-
lich sein.
3. Die olefinische Doppelbindung in den Säuren $H_2C_n O_n$ bzw. $H_2C_n O_{n-m} X_m$
kann zur Bildung von Olefinkomplexen geeignet sein. Auch die Synthese
von Sandwich-Komplexen mit den Oxo- und Pseudooxokohlenstoffen er-
scheint nicht ausgeschlossen.
4. Da die drei- und viergliedrigen Oxo- und Pseudooxokohlenstoffe zu
den Ringsystemen mit gespanntem Charakter zählen, sind auch Reak-
tionen unter Ringöffnung bzw. Ringerweiterung mit geeigneten Me-
tallkomplexen zu erwarten.

2. "Tetrathiolen"-Komplexe mit dem Anion der Tetrathioquadratsäure

2.1. Das Tetrathioquadratdianion, $C_4S_4^{2-}$ (61)

Durch Sulphydrolyse von 1,2- bzw. 1,3-Dithioquadratsäure-bisamiden wurde von Seitz et al.¹⁸⁶⁾ das Tetrathioquadratdianion 61, als erster Vertreter der Thiokohlenstoffe, $C_nS_n^{2-}$, dargestellt:



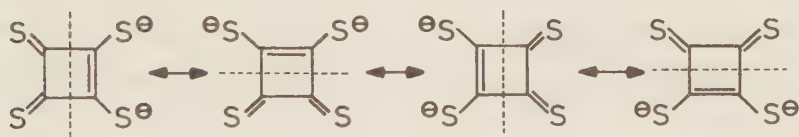
Spektroskopische Daten und die aus einer röntgenographischen Strukturbestimmung erhaltenen innermolekularen Bindungslängen weisen auf ein symmetrisches, delokalisiertes Elektronensystem mit C-C- bzw. C-S-Bindungsordnungen von 1.25 bzw. 1.5 hin.

Säuert man eine wäßrige Lösung von 61 mit verdünnter Mineralsäure an, so erhält man als Niederschlag ein in Wasser, aber auch in den gängigen organischen Lösungsmitteln schwerlösliches gelbes Pulver¹⁸⁶⁾. Diese Eigenschaft deutet darauf hin, daß es sich nicht um das Thioanalogon der Quadratsäure handeln kann, das auf Grund der geringen Neigung des Schwefels zu S-H...S-Wasserstoffbindungen zumindest in aprotischen Lösungsmitteln bessere Löslichkeit besitzen sollte als Quadratsäure. Eine nunmehr durchgeführte Protonierung des wasserfreien K-Salzes von 61 mit dem Ionenaustauscher Amberlyst 15 unter wasserfreien und anaeroben Bedingungen in THF führt zu einem gelben in THF löslichen Produkt bzw. Produktgemisch, das im Infrarot-Spektrum in Nujol eine breite SH-Valenzschwingung bei 2500 cm^{-1} zeigt. Jedoch auch unter diesen Bedingungen erfolgt aus der

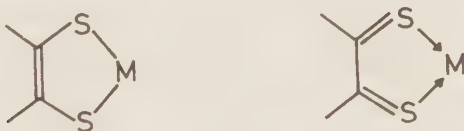
THF-Lösung allmähliche Abscheidung eines schwerlöslichen gelben Pulvers, was die Isolierung eines reinen löslichen protonierten Produkts unmöglich macht. Wahrscheinlich addieren sich die gebildeten SH-Gruppen an die polaren C=S-Funktionen unter Bildung polymerer Halbmercaptale.

2.2. Zur Nomenklatur von Metallkomplexen des $C_4S_4^{2-}$ (61)

Die Resonanzformen des Tetrathioquadratadidians 61 können formal durch Kombination eines 1,2-Dithioketosystems und einer Äthylen(1,2)-dithiolateinheit erhalten werden:

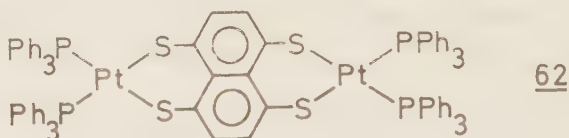


Diese beiden Struktureinheiten treten auch in den zwei Extremformen der 1,2-Dithiolienkomplexe auf (die formale Oxidationszahl des Metalls unterscheidet sich dabei um zwei Einheiten):



Metallkomplexe, die das Tetrathioquadratadidiane als Ligand, insbesondere als Brückenligand, enthalten, können daher als Tetrathiolienkomplexe bezeichnet werden. 1.2.1'.2'-Tetrathiolienkomplexe ist eine exaktere Beschreibung von Metallkomplexen in denen zwei Metallatome durch eine Tetrathioquadratadidianebrücke verknüpft sind. Diese Bezeichnung, die die Topologie des Liganden berücksichtigt, ermöglicht eine Unterscheidung zum bekannten

Tetrathionaphthalin-Komplex 62, der als "Tetrathiolien"-Cluster bezeichnet wurde¹⁹⁰⁾; exakter wäre die Bezeichnung von 62 als 1.3.1'.3'-Tetrathiolien-komplex.



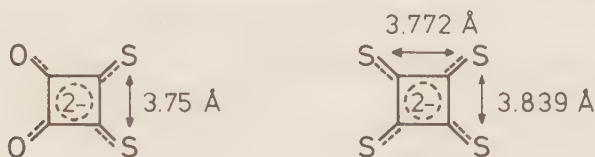
Übergangsmetall-dithiolienkomplexe sind seit ihrer Entdeckung im Jahre 1962 wegen ihren ungewöhnlichen optischen, magnetischen, elektronischen und elektrochemischen Eigenschaften intensiv untersucht worden¹⁹¹⁾. Die strukturelle Ähnlichkeit des Tetrathiolien-systems mit dem Dithiolien-system läßt Tetrathiolienkomplexe mit Übergangsmetallen nicht weniger interessant erscheinen.

2.3. Beeinflussung der Komplexbildung durch den S-S-"Biß"

Die Stereochemie von Metall-dithiolien-Komplexen ist charakterisiert durch die Dominanz von planaren Strukturen¹⁹²⁾. Der Mittelwert des S-S-Intraligandabstandes (S-S-"Biß") von Ni(II)-Dithiolienkomplexen beträgt 3.1 Å. Generell wurde beobachtet, daß in Strukturen mit kurzem S-S-"Biß", wie etwa auch in 1,1-Dithio-chelatkomplexen (2,8 Å)¹⁹³⁾, planare Komplexe gebildet werden. Abweichungen von diesem generellen stereochemischen Trend, der charakteristisch ist für Schwefelchelate, werden jedoch beobachtet, wenn der S-S-"Biß" größer als 3 Å ist. Es werden dann zunehmend tetraedrische Strukturen bevorzugt, wie etwa bei Bis-(imidodithiophosphinato)-Komplexen $[(R_2PS)_2N]_2M$, in denen der S-S-"Biß" von 3.49 Å (Ni-II) bis 4.16 Å (Fe-II) variiert¹⁹⁴⁾. Ein großer S-S-"Biß" favorisiert neben der tetraedrischen Geometrie auch den größeren Ionenradius von niedrigwer-

tigen Metallionen und/oder high-spin-Konfigurationen. Die Stabilisierung der tetraedrischen Geometrie ist von Bedeutung für die Synthese von synthetischen Analogon von Rubredoxin¹⁹⁵⁾, einem Eisen-Schwefel-Protein, bei dem strukturelle Studien gezeigt haben, daß das Eisenatom tetraedrisch von vier Cystein-Schwefelatomen koordiniert ist¹⁹⁶⁾.

In den beiden Liganden, 1,2-Dithioquadrat und Tetrathioquadrat, bedingt der Cyclobuten-Ring einen großen intramolekularen S-S-Abstand von 3.75 Å¹⁹⁷⁾ und 3.772 Å bzw. 3.839 Å¹⁸⁶⁾. Danach sollten tetraedrische Strukturen von Metallkomplexen mit diesen Liganden bevorzugt sein.



Coucouvanis et al. haben die Strukturen von drei 1,2-Dithioquadrat-Komplexen röntgenographisch bestimmt; sie beobachteten sowohl die Bildung von planaren, als auch von tetraedrischen Chelatkomplexen; die Ursache ist eine beträchtliche Flexibilität des 1,2-Dithioquadrats bei der Ausbildung des S-S-"Bisses". Im planaren $K_2Ni(S_2C_4O_2)_2 \cdot 2H_2O$ beträgt der S-S-"Biß" 3.257 Å¹⁹⁷⁾, im tetraedrischen $[(C_6H_5)_4P]_2Fe(S_2C_4O_2)_2$ dagegen 3.55 und 3.53 Å¹⁹⁸⁾ und im Cu-I-Cluster $[(C_6H_5)_4P]_4Cu_8(S_2C_4O_2)_6$ sogar 3.922 Å¹⁹⁹⁾.

Die beobachtete Flexibilität des Dithioquadrats läßt sich auf das Tetrathioquadrat übertragen. Trotz des großen intramolekularen S-S-Abstandes im Tetrathioquadrat sind daher Chelatkomplexe und insbesondere auch planare Chelatkomplexe bei der Komplexbildung mit Übergangsmetallen zu erwarten.

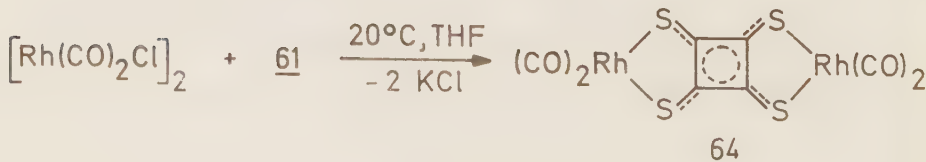
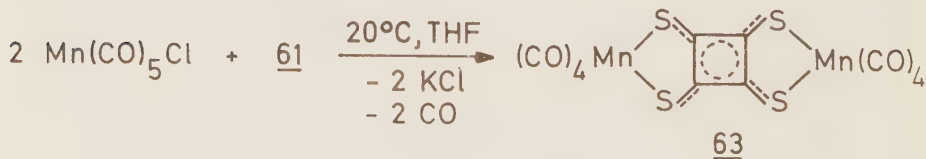
Eine Flexibilität in diesem Ausmaß scheint jedoch beim Quadrat, $C_4O_4^{2-}$, bei der Ausbildung eines O-O-"Bisses" nicht vorhanden zu sein. Wie Röntgenstrukturanalysen von $NiC_4O_4 \cdot 2H_2O$ ^(200a), $NiC_4O_4(Imidazol)_2 \cdot 2H_2O$ ^(200b) und von Quadraten anderer 2-wertiger Übergangsmetallionen^(200c) zeigen, ändert sich bei einer Koordination des Quadrats der intramolekulare O-O-Abstand von 3.272 bzw. 3.204 Å⁽²⁰¹⁾ des freien Quadrats nur unwesentlich und es kommt nicht zur Ausbildung eines Chelatringes. Im Zr-IV-Chelat-Komplex des Oxalats, $Na_4Zr(C_2O_4)_4 \cdot 3H_2O$, ist der O-O-"Biß" mit 2.56 Å wesentlich kürzer⁽²⁰²⁾. Für den Fe-III-Komplex des Quadrats, $[Fe(OH)C_4O_4(H_2O)_2]_2 \cdot 2H_2O$, wird jedoch auf Grund spektroskopischer Untersuchungen das Vorliegen von Fe-III-Quadrat-Chelaten angenommen⁽²⁰³⁾.

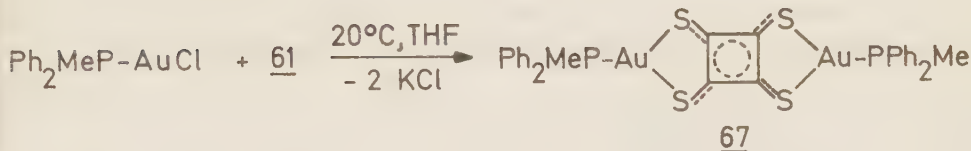
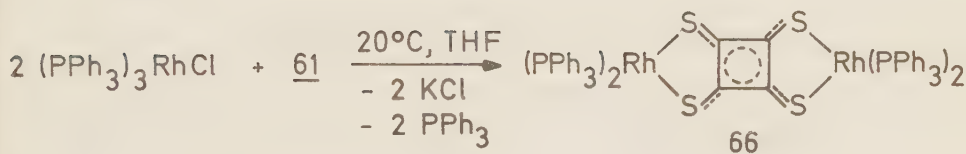
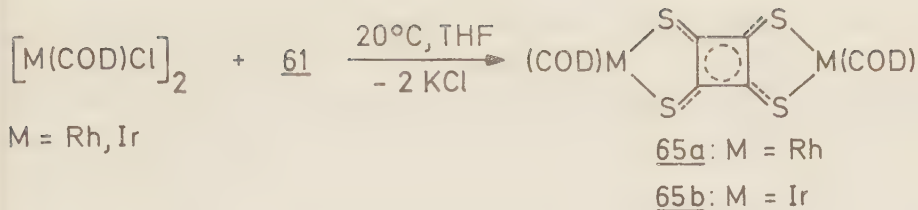
2.4. Zweikernige C_4S_4 -Komplexe

2.4.1. Synthese

a) Neutralkomplexe

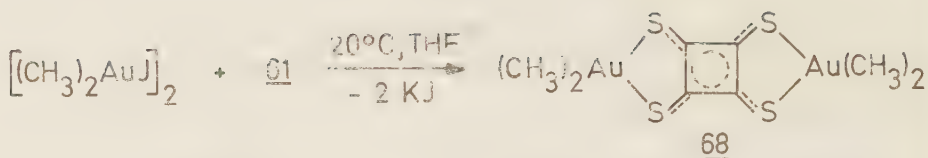
Die Reaktion von einwertigen Metallhalogenidkomplexen mit dem Monohydrat des Kaliumsalzes der Tetrathioquadratsäure, $C_4S_4K_2 \cdot H_2O$ (61), bei 20°C in THF, führt in hohen Ausbeuten zu den Neutralkomplexen 63 - 67:





Die tiefgefärbten C_4S_4 -Komplexe fallen aus der Reaktionslösung aus und können leicht isoliert werden. In trockenem Zustand sind sie luftstabil. In organischen Lösungsmitteln sind sie nur wenig löslich; 64 ist unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Alle Komplexe zeigen keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern zersetzen sich über einen weiten Temperaturbereich (etwa ab $200^\circ C$).

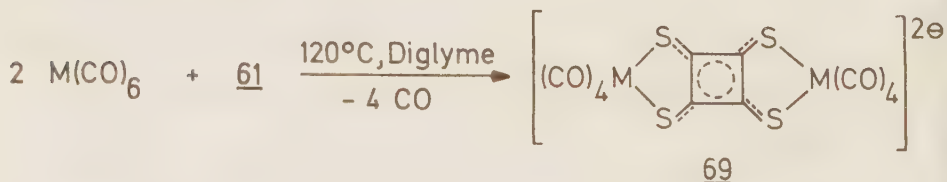
Der in festem Zustand luftstabile, rote Gold(III)-Komplex 68 entsteht in nahezu quantitativer Ausbeute bei der Reaktion von 61 mit dimerem Dimethylgold(III)-jodid in THF. Auch 68 zeigt keinen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich explosionsartig beim Erhitzen über $200^\circ C$. Aus Benzol kristallisiert 68 in roten Nadeln.



Die Erscheinungsform der Kristalle von 68, die Schwerlöslichkeit aller Verbindungen und die intensiven Farben sind möglicherweise Hinweise auf das Vorliegen von Kolumnarstrukturen. Zumindest bei den Verbindungen 64 und 68, die neben dem C_4S_4 -Ligand nur noch Liganden mit relativ geringer räumlicher Ausdehnung enthalten, sind Metall-Metall-Wechselwirkungen denkbar. Leider machte bislang die faserige Kristallform von 68 eine Untersuchung durch eine Röntgenstrukturanalyse unmöglich²⁰⁴⁾.

b) Anionische Komplexe

Metallhexacarbonyle setzen sich mit 61 bei $120^\circ C$ in Diglyme zu den tiefvioletten Tetracarbonylverbindungen 69a-c um, die als Tetraphenylarsoniumsalze gefällt werden.



69a: $M = Cr$, $AsPh_4$ -Salz.

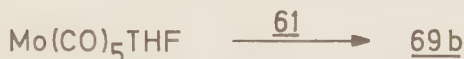
69b: $M = Mo$, "

69c: $M = W$, "

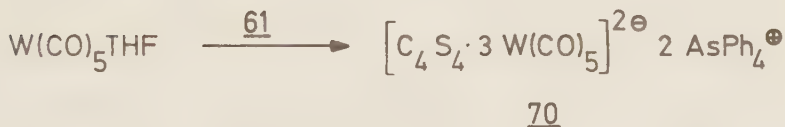
Die Fällung mit Tetraäthylammoniumchlorid führt zu stark verunreinigten

Produkten. Die Tetracarbonylverbindungen sind äußerst luftempfindlich; 69a entzündet sich sogar bei Luftzutritt von selbst. Die Verbindungen zeigen eine mittlere Löslichkeit in polaren organischen Lösungsmitteln, wie DMF und DMSO.

69b erhält man auch bei der Reaktion von 61 mit dem $\text{Mo(CO)}_5\text{THF}$ -Komplex:



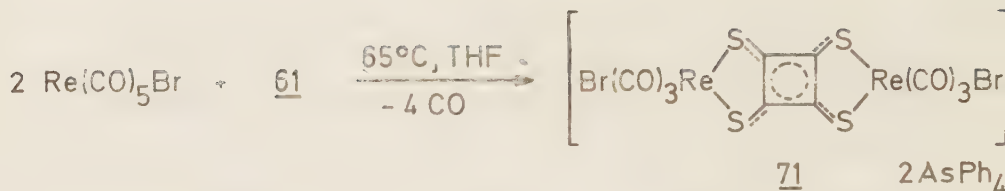
Auf gleiche Weise wird mit $\text{W(CO)}_5\text{THF}$ der Pentacarbonylkomplex 70 erhalten:



Hier sind offenbar drei W(CO)_5 -Einheiten an drei Schwefelatome gebunden. Im IR findet man das typische $\nu(\text{CO})$ -Muster für die Pentacarbonylgruppe. Die gegenüber der Mo-CO-Bindung stärkere W-CO-Bindung bedingt hier ein unterschiedliches Reaktionsverhalten. Führt man dagegen die Bestrahlung des W(CO)_6 in THF bereits in Gegenwart des Liganden 61 durch (direkte Methode), so erhält man wieder den Tetracarbonylkomplex 69c:

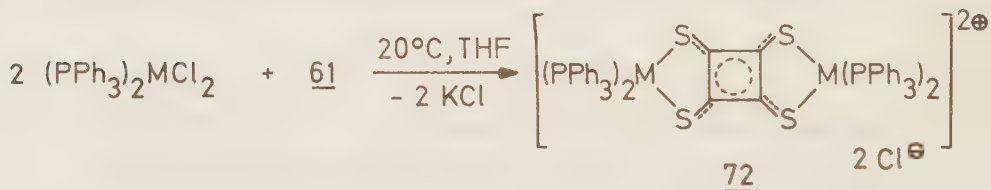


Mehrstündiges Erhitzen von $\text{Re(CO)}_5\text{Br}$ mit 61 in THF und anschließende Fällung mit AsPh_4Cl liefert den dunkelroten Tricarbonylkomplex 71:



c) Kationische Komplexe

Kationische C_4S_4 -Komplexe der d^8 -Metalle Ni(II), Pd(II) und Pt(II) werden bei der Umsetzung der Bis(triphenylphosphin)-metallhalogenide mit 61 erhalten:



72a: M = Ni

72b: M = Pd

72c: M = Pt

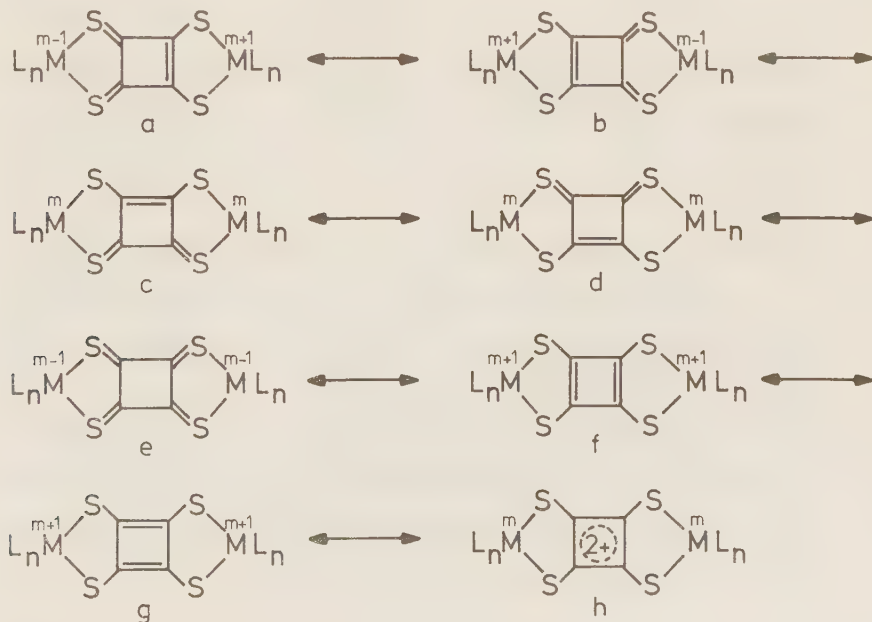
Die dunkelgefärbten Zweikernkomplexe zeigen keine exakten Elementaranalysen; wahrscheinlich sind sie durch oligomere bzw. polymere C_4S_4 -Komplexe verunreinigt (Bildung durch Verdrängung von Triphenylphosphin).

2.4.2. Spektroskopische Eigenschaften (IR, NMR, MS)

Die spektroskopischen Untersuchungen der Tetrathiolenkomplexe sind wegen der teilweise geringen Löslichkeit, der geringen Flüchtigkeit und der teilweise hohen Sauerstoffempfindlichkeit der Verbindungen erschwert.

Das IR-Spektrum von 61 zeigt infolge der hohen Symmetrie (D_{4h}) erwartungsgemäß nur sehr wenige Banden; auffallend ist eine sehr breite und intensive Absorption bei 1235 cm^{-1} , die der Valenzschwingung einer delokalisierten $\text{C}=\text{C}=\text{S}$ -Gruppierung zugeordnet wurde^{185,186}). Weitere, in der Literatur bislang nicht enthaltene, Banden sind in Tab. 20 aufgeführt. Typisch für das Thiokohlenstoffsystem sind davon noch die $\text{C}-\text{S}$ -Schwingungen bei 752 und 761 cm^{-1} .

Die charakteristischen IR-Absorptionen der zweikernigen Tetrathiolenkomplexe 63 - 72 sind in Tab. 20 aufgeführt. Die $\text{C}=\text{C}=\text{S}$ -Valenzschwingungen werden im Vergleich zum freien Ligand stets bei höheren Frequenzen gefunden. Die Lage variiert bei einem Metallwechsel nur geringfügig.



Häufig erfolgt eine Aufspaltung der breiten Bande in mehrere intensive, scharfe Banden. Aus den IR-Befunden ist zu schließen, daß zur delokalisierten Struktur der Tetrathiolenkomplexe die Cyclobutadien- und die Cyclobutendyliumtetrathiolat-Grenzstrukturen f, g und h keinen Beitrag leisten. Dagegen muß auf Grund der hypsochromen Verschiebung der $C=C-S$ -Bande der Grenzform e ein geringer Anteil am Resonanzhybrid zukommen. Den Hauptbeitrag zur Struktur der Tetrathiolenkomplexe liefern die Grenzformen a - d. Eine Zuordnung der $\nu(C-S)$ -Bande wurde nicht getroffen, da in diesem Bereich auch andere Schwingungen auftreten.

Die Carbonylkomplexe zeigen die erwarteten $\nu(CO)$ -Frequenzen und bestätigen die vorgeschlagenen Strukturen, insbesondere das Vorliegen von Chelatkomplexen. Bei den Tetracarbonylkomplexen 69a-c (D_{2h} -Symmetrie) werden vier $\nu(CO)$ -Banden ($2A_1+B_1+B_2$) gefunden. Der Pentacarbonylkomplex 70 zeigt drei $\nu(CO)$ -Banden; der verbrückte Tricarbonylkomplex 71 zeigt zwei $\nu(CO)$ -Banden (fac- oder mer-Isomeres?). Beim Carbonylkomplex 63 treten neben den geforderten $\nu(CO)$ -Banden zusätzliche Banden geringer Intensität auf (fest in Nujol); dies wird darauf zurückgeführt, daß das IR-Spektrum im festen Zustand aufgenommen wurde und Gittereffekte auftreten. Ein Vergleich der Lage der CO -Streckfrequenzen der Tetrathiolenkomplexe 69a-c mit denen von analogen Tetracarbonylkomplexen mit vierzähligen Bisimidazolat-Brücken^{78b)} läßt vermuten, daß der C_4S_4 -Ligand bei einer Koordination an Übergangsmetalle in niederen Oxidationsstufen als π -Akzeptor fungiert; die $\nu(CO)$ -Frequenzen der Bisimidazolatkomplexe liegen bei wesentlich tieferen Wellenzahlen.

Der $\nu(CO)$ -Bereich des IR-Spektrums von 64 zeigt nicht die für einen planaren zweikernigen Komplex geforderten zwei $\nu(CO)$ -Banden. Die gefundenen zwei intensiven Banden zeigen beide Schultern, daneben werden zusätzliche schwache Banden beobachtet (Abb. 10).

Tab. 20. Charakteristische IR-Absorptionen (cm^{-1}) des Dikaliumtetrathioquadrat-Monohydrats (61) und der zweikernigen Tetrathiolienkomplexe 63 - 72 (fest in Nujol)

Verbindung	$\nu(\text{C}=\text{C}=\text{S})^{\text{a)}$	Weitere Banden
$\text{K}_2\text{C}_4\text{S}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ <u>(61)</u>	1235 sst,b	3460 st,b [$\nu(\text{OH})$], 1668 s, 1608 m, 1200 st, 1166 m, 1008 m, 761 st, 752 st, 663, 650, 537, 492, 405 (alle schwach)
$\text{C}_4\text{S}_4[\text{Mn}(\text{CO})_4]_2$ <u>(63)</u>	1300 sst, 1265 st, 1240 sst, 1215 st	2091 m, 2012 st, 2000 st, 1956 st [$\nu(\text{CO})$] ^{b)}
$\text{C}_4\text{S}_4[\text{Rh}(\text{CO})_2]_2$ <u>(64)</u>	1317 st, 1260 sst,b	2104 s, 2079 sst,b, 2005 sst,b, 1892 s, 1979 s [$\nu(\text{CO})$]
$\text{C}_4\text{S}_4[\text{Rh}(\text{COD})]_2$ <u>(65a)</u>	1265 sst,b, 1228 m	
$\text{C}_4\text{S}_4[\text{Ir}(\text{COD})]_2$ <u>(65b)</u>	1260 sst,b	
$\text{C}_4\text{S}_4[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2]_2$ <u>(66)</u>	1281 sst,b, 1265 sst,b	535 st, 523 st, 510 st, 492 m [$\delta(\text{PC}_3)$]
$\text{C}_4\text{S}_4[\text{Au}(\text{PMePh}_2)]_2$ <u>(67)</u>	1250 sst,b, 1220 sst,b	
$\text{C}_4\text{S}_4[\text{Au}(\text{CH}_3)_2]_2$ <u>(68)</u>	1305 sst, 1281 st, 1260 sst,b	303 s, 291 s [$\nu(\text{Au-S})$]

Tab. 20. Fortsetzung

Verbindung	ν (C=C-S) ^{a)}	Weitere Banden
$C_4S_4[Cr(CO)_4]_2(AsPh_4)_2$ (69a)	1269 sst, 1251 sst	1985 m, 1887 st, 1861 sst, 1820 st $[\nu(CO)]^{c)}$
$C_4S_4[Mo(CO)_4]_2(AsPh_4)_2$ (69b)	1260 sst, b	1998 m, 1894 st, 1863 st, 1822 st $[\nu(CO)]^{c)}$
$C_4S_4[W(CO)_4]_2(AsPh_4)_2$ (69c)	1260 sst, b	1992 m, 1886 st, 1861 st, 1825 m $[\nu(CO)]^{c)}$
$C_4S_4[W(CO)_5]_3(AsPh_4)_2$ (70)	1240 sst, b	2060 m, 1926 sst, 1880 st $[\nu(CO)]^{c, d)}$
$C_4S_4[Re(CO)_3Br]_2(AsPh_4)_2$ (71)	1255 sst, b	2017 st, 1918 sst, b $[\nu(CO)]^{c)}$
$C_4S_4[Ni(PPh_3)_2]_2Cl_2$ (72a)	1267 st, b	
$C_4S_4[Pd(PPh_3)_2]_2Cl_2$ (72b)	1279 st, b, 1243 st	
$C_4S_4[Pt(PPh_3)_2]_2Cl_2$ (72c)	1300 st, 1270 st, 1252 st	540 st, 522 st, 512 st, 498 m $[\delta(PC_3)]$

a) Zuordnung erfolgte auf Grund der Lage und der Intensität der Banden.

b) Weitere schwache Banden bei 2077 und 1930 cm^{-1} .

c) In THF.

d) Zusätzliche Bande bei 1972 cm^{-1} $[W(CO)_6\text{-Verunreinigung}]$.

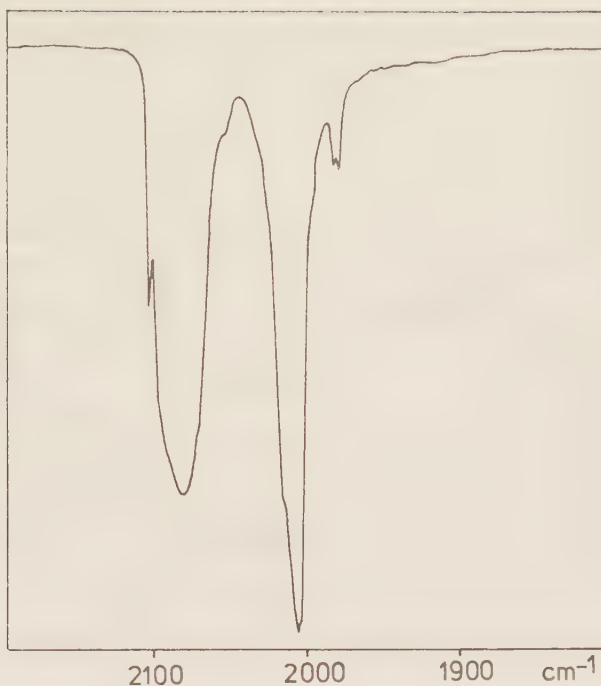
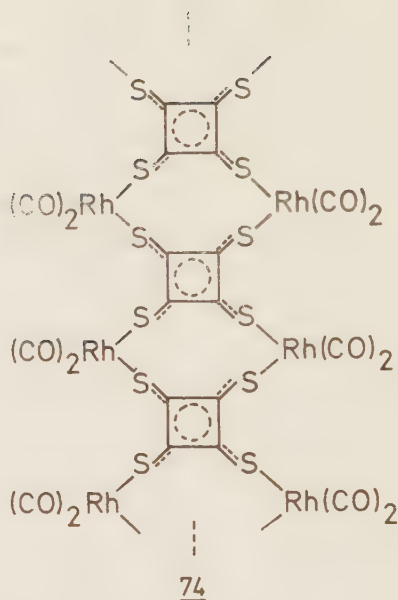
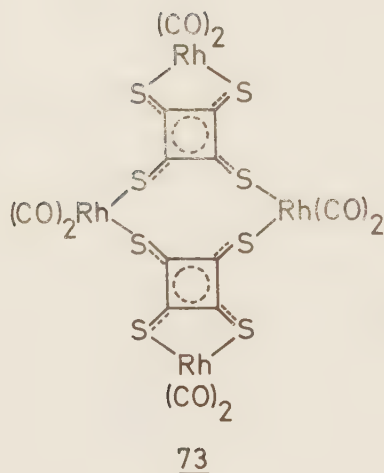
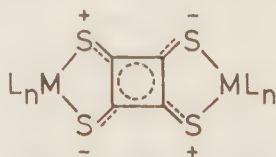


Abb. 10. $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen von $\text{C}_4\text{S}_4[\text{Rh}(\text{CO})_2]_2$ (64) (fest in Nujol).

Eine Erklärung dafür wären Gittereffekte. Es kann jedoch auch eine mehrkernige Struktur vorliegen. Eine mögliche Struktur wäre der vierkernige Carbonylcluster 73, der zwei verschiedene $\text{Rh}(\text{CO})_2$ -Einheiten enthält. Dieser Strukturvorschlag entspricht der V-Struktur des $\text{Rh}_4(\text{CO})_8(\text{BiIm})_2$ (BiIm = Bisimidazoldianion)²⁰⁵, bei dem vier $\nu(\text{CO})$ -Banden (in CH_2Cl_2) gefunden wurden. Denkbar wäre auch ein polymerer Komplex 74 mit gebogenen verbrückten Struktureinheiten und intramolekularer Rh-Rh-Bindung wie in 73 oder $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$. Diese Struktur würde insbesondere dem Löslichkeitsverhalten der Verbindung entsprechen.



Ob der C_4S_4 -Ligand in den Tetrathiolenenkomplexen seine Planarität beibehält, kann ohne Röntgenstrukturanalysen nicht gesichert werden. Möglicherweise bilden die verbrückten Komplexe alle oder nur Ausnahmen, Torsionsstrukturen aus, d.h. das C_4 -Gerüst bleibt weitgehend planar, die vier Schwefelatome aber sind abwechselnd über (+) und unter (-) der C_4 -Ebene angeordnet:



Torsionsstrukturen bei Komplexen mit vierzähligen Brückenliganden sind in jüngster Zeit mehrfach durch Röntgenstrukturanalysen festgestellt wor-

den, z.B. im Tetrathionaphthalin-Komplex, $(\text{PPh}_3)_4\text{Pt}_2(\text{C}_{10}\text{H}_4\text{S}_4)$ (62)²⁰⁶, und im $\text{Rh}_4(\text{CO})_8(\text{Bilm})_2$ ²⁰⁵. Die Ausbildung einer Torsionsstruktur würde die Symmetrie der verbrückten Komplexe erniedrigen, wodurch die IR-Befunde auch zu erklären wären.

Im ¹³C-NMR-Spektrum von 69c in d₆-DMSO erscheinen für die axialen und äquatorialen CO-Gruppen und die Tetrathioquadrat-Brücke drei Signale bei $\delta = 171.2, 176.8$ und 179.2 ppm (rel. TMS). Das Auftreten nur eines Signals für den C_4S_4 -Liganden steht mit der vorgeschlagenen Struktur in Übereinstimmung.

Das ¹H-NMR-Spektrum des Au(III)-Komplexes 68 zeigt für die vier Methylgruppen nur ein Signal bei $\delta = 1.17$ ppm (in CDCl_3 , rel. intern. TMS) und bestätigt die symmetrische Struktur. Das Signal der Methylgruppen des Au(I)-Komplexes 67 erscheint bei $\delta = 2.17$ ppm (in CDCl_3 , rel. intern. TMS) und ist durch die Kopplung mit dem Phosphor zum Dublett aufgespalten ($^2J_{31\text{P}-^1\text{H}} = 10$ Hz). Die Struktur von 67 ähnelt der Struktur von $(\text{Ph}_2\text{PCH}_3)_2\text{Au}_2\text{WS}_4$ ²⁰⁷.

Der Au(III)-Komplex 68 ist ausreichend flüchtig um ein Massenspektrum zu erhalten. Das Signal der höchsten Masse ist der Molekülpeak mit der Massenzahl 630 (angegeben ist nur das intensivste Signal innerhalb der

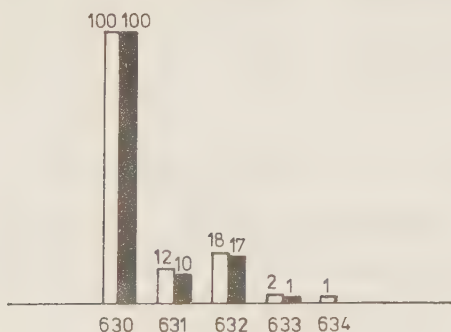


Abb. 11. Beobachtetes (ausgezogene Säulen) und berechnetes (leere Säulen) Isotopenmuster für den Molekülpeak von 68.

Peakgruppe) (120°C , 70 eV). Abb. 11 zeigt die gute Übereinstimmung zwischen gefundenen und berechneten Intensitäten des Molekülpeaks. Ein Vorliegen von höhermolekularen Struktureinheiten, etwa entsprechend 73, läßt sich daher aus dem Massenspektrum von 68 nicht ableiten. Der Fragmentierungsverlauf ist durch den sukzessiven Verlust der Methylgruppen zu den Bruchstücken mit den Massenzahlen 600, 585 und 570 gekennzeichnet. Intensivstes Signal ist das Signal der Massenzahl 570, das dem methylfreien Fragment $\text{Au}_2\text{C}_4\text{S}_4$ entspricht.

2.4.3. Polarographische und voltammetrische Untersuchung von 61 und 68

Die Reduktion von Quadratsäurederivaten ist von besonderem Interesse, weil sie schließlich zu substituierten Cyclobutadienen führen muß. Versuche von Patton und West²⁰⁸⁾, das $\text{C}_4\text{O}_4^{2-}$ elektrochemisch zu reduzieren schlugen fehl; über die Reduzierbarkeit von Iminokohlenstoffen $\text{C}_4(\text{NR})_4^{2-}$ ist nichts bekannt²⁰⁹⁾. Im Gegensatz dazu, läßt sich das $\text{C}_4\text{S}_4^{2-}$ glatt in zwei Einelektronenschritten polarographisch (Hg-Tropfelektrode) in wässriger Lösung (Leitsalz: NaClO_4) zum Tetraanion $\text{C}_4\text{S}_4^{4-}$ reduzieren. Die Halbstufenpotentiale liegen bei -1.53 und -1.79 V vs. SCE (Abb. 12). Über die elektronische Struktur und Stabilität - Untersuchungen über die Reversibilität der Reduktion wurden nicht vorgenommen - dieses Tetrathioquadratsäuretetraanions kann wenig ausgesagt werden; zweifellos muß das $\text{C}_4\text{S}_4^{4-}$ die Struktur eines Cyclobutadiens besitzen:



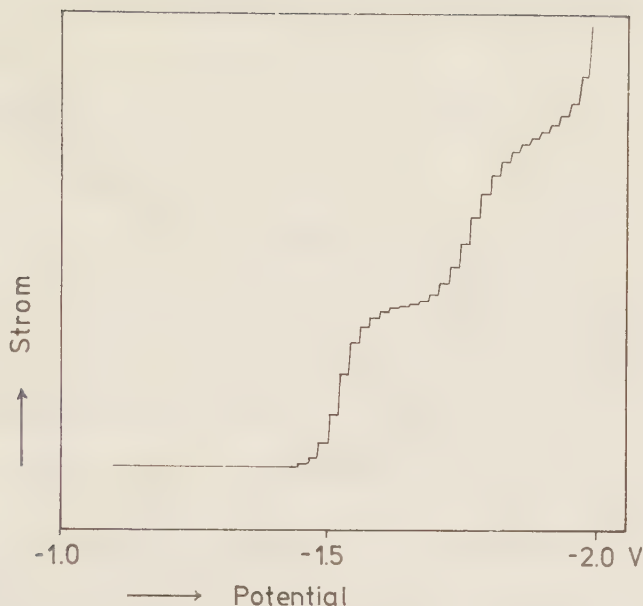


Abb. 12. Polarogramm einer 10^{-3} M Lösung von $C_4S_4^{2-} 2K^+$ (61) in 0.1 M $NaClO_4$ in H_2O (Arbeitselektrode: Hg-Tropfelektrode; Referenzelektrode: SCE; scan rate: 20 mV/ sec)

Vorläufige Reduktionsversuche mit Na/K-Legierung und dem $AsPh_4$ -Salz von 61 in THF zeigten eine begierige Aufnahme von Alkalimetall.

Ob C_4S_4 -Komplexe wie Dithiolenkomplexe reversible Redox Eigenschaften besitzen, wurde an der $Au(III)$ -Verbindung 68 untersucht. Eine sauerstofffreie 10^{-3} M Lösung von 68 in CH_2Cl_2 (0.1 M $(n-C_4H_9)_4N^+ClO_4^-$ als Leitsalz; Platin-Blech als Arbeitselektrode und $Ag/AgCl$ als Referenzelektrode) kann voltammetrisch in zwei Stufen reduziert werden. Die Peakpotentiale liegen bei -0.75 V und -1.52 V (Abb. 13). Die Herkunft der schwachen Stufe bei -1.22 V ist ungewiß. Wiederholte Reinigung von 68 und des verwendeten Lösungs-

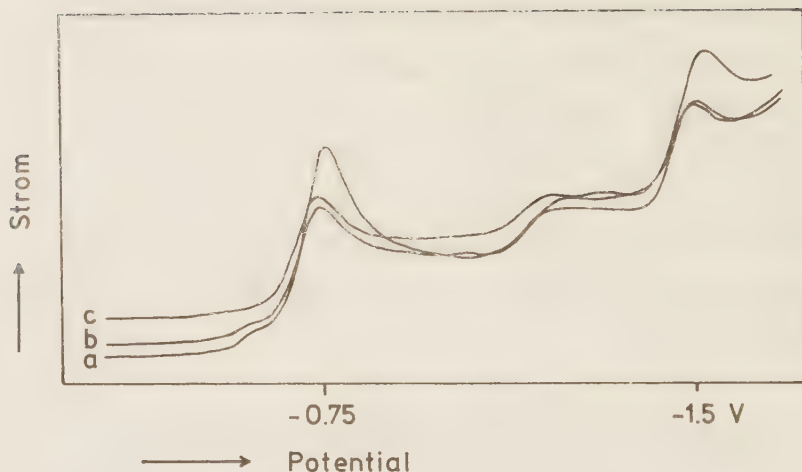


Abb. 13. Voltammogramm einer 10^{-3} M Lösung von $\text{C}_4\text{S}_4[\text{Au}(\text{CH}_3)_2]_2$ (68) in $0.1 \text{ M } (\text{n-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-$ in CH_2Cl_2 (Pt-Blech als Arbeitselektrode; Referenzelektrode: $\text{Ag}/\text{AgCl}, \text{CH}_3\text{CN}$; scan rate 20 mV/sec (b,c), 50 mV/sec (a); bei c wurde vor der Messung Argon durch die Lösung geblasen).

mittels brachte keine Änderung; andere Lösungsmittel scheiden aus Löslichkeitsgründen oder wegen zu kleiner DK aus. Möglicherweise ist diese Stufe auf Folgereaktionen der gebildeten Radikalanionen zurückzuführen.

Wie das Cyclovoltammogramm ergab (Abb. 14), sind die beiden Stufen nicht reversibel. Eine voltammetrische Oxidation von 68 gelingt nicht. Ob sich das Redoxverhalten von 68 auf andere Tetrathiolan-Komplexe mit dem C_4S_4 -Dianion übertragen läßt, ist ungewiß; dazu sind ausgedehnte elektrochemische Untersuchungen an löslichen C_4S_4 -Komplexen notwendig.

Die Lage der 1. Reduktionsstufe von 68 läßt vermuten, daß 68 mit chemischen Reduktionsmitteln reduziert werden kann; beispielsweise sollte

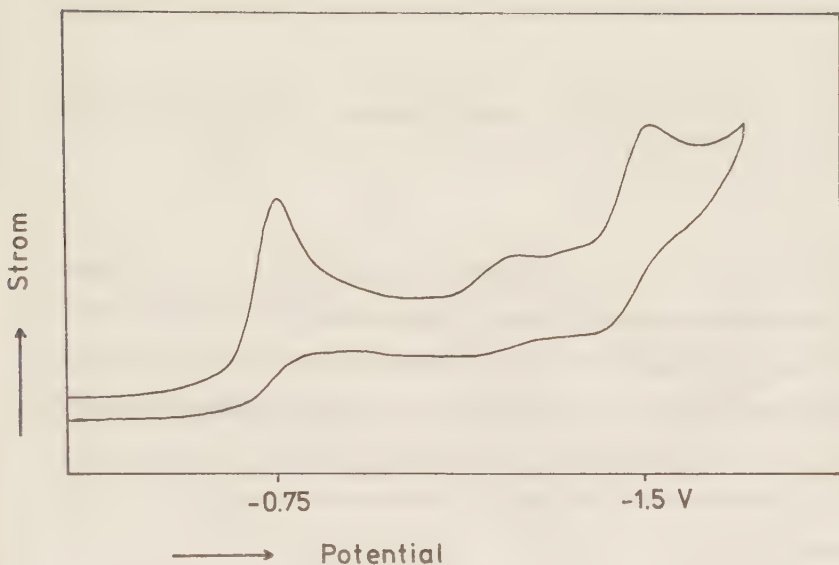


Abb. 14. Cyclovoltammogramm einer 10^{-3} M Lösung von $C_4S_4[Au(CH_3)_2]_2$ (68) in 0.1 M $(n-C_4H_9)_4N^+ClO_4^-$ in CH_2Cl_2 (Pt-Blech als Arbeitselektrode; Referenzelektrode: $Ag/AgCl, CH_3CN$; scan rate 50 mV/sec).

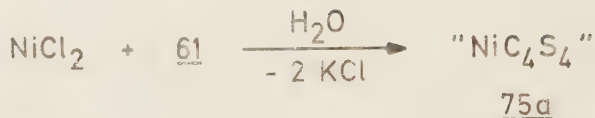
man die Bildung eines Charge-transfer-Komplexes mit Tetrathiafulvalen erwarten⁽²¹⁰⁾. Versuche, die 2. Reduktionsstufe mit chemischen Reduktionsmitteln zu erreichen, führen wahrscheinlich zur Zersetzung des Komplexes.

2.5. Oligomere bzw. polymere C_4S_4 -Komplexe

2.5.1. Synthese

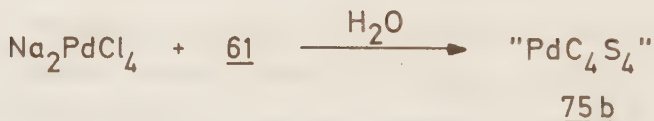
Die Umsetzung einer wässrigen Lösung von $NiCl_2$ mit dem Tetrathioquadrat (61) bei $20^\circ C$ führt augenblicklich nahezu quantitativ zu einem

dunkelroten Niederschlag:



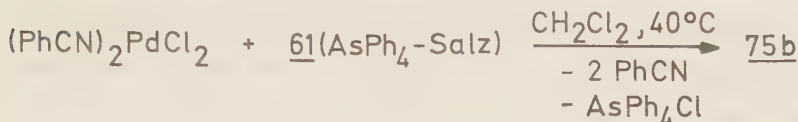
Die Oberfläche der wässrigen Suspension ähnelt einer blanken glänzenden Metalloberfläche (z.B. von Quecksilber). Nach dem Trocknen im Vakuum erhält man grauschwarze, metallisch glänzende Schuppen. Die Totalanalyse der Verbindung 75 ergab die Zusammensetzung $\text{Ni}_{25}(\text{C}_4\text{S}_4)_{26}\text{K}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x \approx 8$); 75 enthält keine Chloratome mehr.

Zur Darstellung der analogen Pd-Verbindung wurde Na_2PdCl_4 mit $\text{K}_2\text{C}_4\text{S}_4$ umgesetzt:

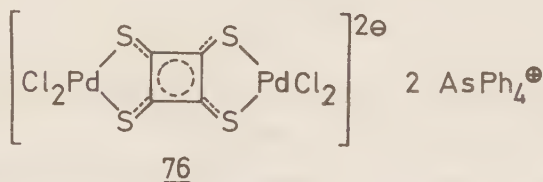


75b fällt als schwarzbrauner Niederschlag aus und zeigt nach dem Trocknen ebenfalls metallischen Glanz. Im Gegensatz zu 75a enthält sie jedoch noch Chlor und teilweise muß ein Austausch von Schwefelatomen gegen Sauerstoffatome erfolgt sein, da im IR-Spektrum eine C=O-Valenzschwingung auftritt. Die analytische Zusammensetzung von 75b ergibt sich zu etwa $\text{Pd}_{10}(\text{C}_4\text{S}_4)_9\text{Cl}_4\text{K}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Der überraschende partielle Austausch von Schwefelatomen gegen Sauerstoffatome kann durch wasserfreies Arbeiten verhindert werden. Dazu wurde durch Fällung mit AsPh_4Cl aus dem wasserhaltigen Kaliumsalz von 61 das gelbe Tetraphenylarsoniumsalz von 61 hergestellt, das nach dem Trocknen kein Wasser mehr enthält. Zur Umsetzung in wasserfreiem CH_2Cl_2 wurde dann

der Benzonitrilkomplex, $(\text{PhCN})_2\text{PdCl}_2$, als Reaktionspartner gewählt:



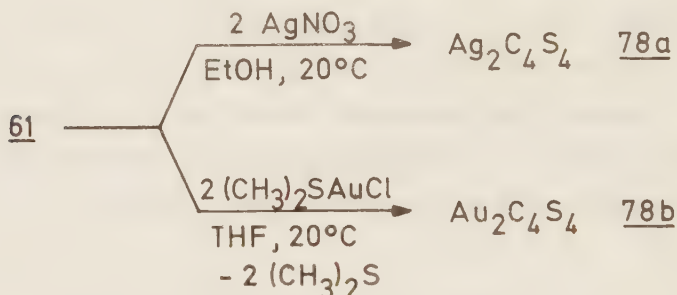
Die Totalanalyse ergab die Zusammensetzung $[\text{Pd}_{10}(\text{C}_4\text{S}_4)_9\text{Cl}_4]_2\text{AsPh}_4$. Bei dieser wasserfreien Umsetzung entsteht in geringer Ausbeute eine rote, lösliche Substanz 76 als Nebenprodukt. Aufgrund der Elementaranalyse ist eine dimere Molekülstruktur anzunehmen; 76 ist möglicherweise ein Zwischenprodukt bei der Bildung des oligomeren bzw. polymeren 75b.



Die Darstellung des "PtC₄S₄" (75c) erfolgte analog der Pd-Verbindung 75b. Es zeigte sich jedoch, daß der Austausch von S gegen O deutlich zunimmt (auf Grund der beobachteten $\nu(\text{C=O})$ -Intensitäten). Darüberhinaus ist die Zusammensetzung des anfallenden schwarzgrünen Produkts abhängig von den Reaktionsbedingungen und der gewählten Ausgangsplatinv Verbindung (K_2PtCl_4 oder $(\text{PhCN})_2\text{PtCl}_2$); stets ergaben die Verbindungen die ungefähre Zusammensetzung PtC_4S_4 , sie enthalten jedoch zusätzlich K bzw. AsPh_4 , O, Cl und H. Die wasserfreie Darstellung von 75c ausgehend von $(\text{PhCN})_2\text{PtCl}_2$ und dem AsPh_4 -Salz von 61 führt zu einer schwarzen Verbindung der ungewöhnlichen Zusammensetzung $[\text{Pt}_3(\text{C}_4\text{S}_4)_3]_2\text{AsPh}_4$ (77). Leider konnte diese Zusammensetzung durch andere Methoden bislang nicht bestätigt werden. Ähn-

liche Zusammensetzung zeigen die Pt-Carbonylcluster $[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]_n\text{AsPh}_4$ ($n=1-5$)^[211].

Die polymeren schwarzen Ag(I)- bzw. Au(I)- C_4S_4 -Komplexe 78a und 78b entstehen in nahezu quantitativer Ausbeute bei der Reaktion von 61 mit AgNO_3 bzw. $(\text{CH}_3)_2\text{SAuCl}$:



Es wurde nicht geprüft, ob 78a und 78b noch einen geringen Anteil anderer Elemente als Ag bzw. Au, C und S enthalten.

Sämtliche polymeren bzw. oligomeren Verbindungen zersetzen sich bis 300°C nicht merklich. Nach dem Trocknen im Hochvakuum sind sie alle unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln. In frisch hergestelltem, noch feuchtem Zustand zeigen die Verbindungen 75a-c eine geringe Löslichkeit in 1:1-Mischungen aus Wasser und organischen Lösungsmitteln (THF, Aceton usw.). Die Röntgenpulveraufnahmen der Verbindungen zeigen nur geringe Linienintensitäten.

2.5.2. IR-Spektren

Alle polymeren bzw. oligomeren C_4S_4 -Komplexe zeigen bandenarme IR-Spektren (Tab. 21). Auffallend ist die intensive, breite $\text{C}=\text{S}$ -Valenzschwingung und die starke, scharfe $\nu(\text{C}-\text{S})$ -Bande bei ca. 800 cm^{-1} . Beide

Tab. 21. IR-Banden (cm^{-1}) der oligomeren bzw. polymeren C_4S_4 -Komplexe 75 - 78

Komplex	$\nu(\text{C}=\text{C}=\text{S})$	$\nu(\text{C}-\text{S})$	Weitere Banden
<u>75a</u> ^{a)}	1250 sst,b	821 st	1343 s, 1137 s, 712 s, 338 s, 267 s [$\nu(\text{Ni}-\text{S})$]
<u>75b</u> (K-Salz) ^{b)}	1250 sst,b	803 st	1720 m,b, 1432 s, 1352 s, 1134 s, 295 s, 262 s ^{a)}
<u>75b</u> (AsPh ₄ -Salz) ^{c,d,e)}	1250 sst,b	800 st	1352 s, 1135 s, 293 s, 261 s
<u>75c</u> (K-Salz) ^{a)}	1260 sst,b	808 st	1740 st,b, 1425 s, 1360 s, 1132 s, 720 s
<u>77c,d)</u>	1250 sst,b	809 m, 780 m	1730 s, 1145 s, 1050 m, 306 s
<u>78a</u> ^{a)}	1230 sst,b	760 st	1725 s, 1150 m, 460 s
<u>78b</u> ^{a)}	1240 sst,b	769 st, 760 st	1690 s, 1161 st, 700 s, 265 s

a) In Nujol.

b) In KBr, da Substanz in Nujol die NaCl-Fenster zerkratzt.

c) In KBr.

d) AsPh₄-Banden nicht aufgeführt.

e) IR-Banden von 76: 1296 sst, 1244 st, 1220 s [$\nu(\text{C}=\text{C}=\text{S})$], 1353 s, 808 st [$\nu(\text{C}-\text{S})$], 322 m, 314 m, 286 s, 264 sh^{d)}.

Banden sind mit Ausnahme der Banden von 78a und 78b zu höheren Wellenzahlen als im $C_4S_4K_2 \cdot nH_2O$ (61) verschoben. Diese Verschiebung zu höheren Frequenzen wurde bereits bei den zweikernigen C_4S_4 -Komplexen festgestellt. Bei den beiden d^{10} -Metallkomplexen 78a und 78b sind diese beiden Banden gegenüber 61 nur unwesentlich verschoben. Dies ist vielleicht ein Hinweis darauf, daß es in 78a und 78b zu keiner Chelatbildung kommt, hier liegt offenbar eine lineare Umgebung um das Metall vor.

Die teilweise auftretenden $\nu(C=O)$ -Banden zeigen nur bei 75b(K-Salz) und 75c(K-Salz) deutliche Intensität. Die breite Bandenform der $\nu(C=O)$ -Banden weisen auf eine Delokalisierung dieser Schwingung hin; die Lagen dieser $\nu(C=O)$ -Banden sind ähnlich den $\nu(C=O)$ -Banden in Dithioquadratatkomplexen¹⁹⁷.

Außer im Falle von 75a, wo durch Elementaranalyse die Abwesenheit von Chlor festgestellt wurde, lassen sich $\nu(M-S)$ -Streckschwingungen nicht zuordnen, da im Bereich $400 - 200\text{ cm}^{-1}$, wo $\nu(M-S)$ -Streckschwingungen zu erwarten sind, auch die Metall-Halogen-Schwingungen und Schwingungen des Tetraphenylarsoniumkations auftreten.

2.5.3. Elektrische Eigenschaften und mögliche Strukturen

Cowan et al.²¹²) haben darauf hingewiesen, daß hohe Symmetrie und hohe Polarisierbarkeit von fundamentaler Bedeutung sein kann, um elektrische Leitfähigkeit zu erzielen. Beide Anforderungen scheint die Tetrathioquadratatk-Struktur zu erfüllen. Zieht man zusätzlich noch die Fähigkeit des Tetrathioquadratats zur Bildung von planaren, monomeren und polymeren d^8 -Übergangsmetallkomplexen, die zur eventuellen Kristallisation in Kolumnarstrukturen befähigt sind, heran, dann erscheint das $C_4S_4^{2-}$ als

ein interessanter Ligand für das Studium der elektrischen Eigenschaften von Übergangsmetallkomplexen.

Die elektrischen Eigenschaften²¹³⁾, der zu Tabletten gepreßten Verbindungen sind in Tab. 22 aufgeführt. Der Pulverwiderstand zeigt die Temperatur-

Tab. 22. Elektrische Leitfähigkeit der oligomeren bzw. polymeren "Tetrathiolen"-Komplexe 75a-c bei 20°C

Verbindung	elektr. Leitfähigkeit σ [$\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$]
<u>75a</u>	$5 \cdot 10^{-4}$
<u>75b</u> (K-Salz)	$3 \cdot 10^{-7}$
<u>75c</u> (K-Salz)	$6 \cdot 10^{-7}$

abhängigkeit von Halbleitern. Die Leitfähigkeiten lassen sich gut vergleichen mit entsprechenden Werten für neutrale oder anionische Komplexe mit verschiedenen Dithiolenliganden¹⁰⁾.

Magnetische Messungen bei Raumtemperatur (22°C) ergaben für 75a in Übereinstimmung mit einer planaren Umgebung der Ni(II)-Atome Diamagnetismus²¹⁴⁾. Für die Verbindungen 75a-c ist eine planare Kettenstruktur anzunehmen. Bei einer parallelen Anordnung der Ketten könnten Wechselwirkungen zwischen Metallatomen benachbarter Ketten auftreten, durch die eine Elektronendelokalisierung senkrecht zur Kettenrichtung möglich erscheint. Eine ähnliche lineare Polymerstruktur wurde kürzlich für einen Ni(II)-Tetrathionaphthalin-Komplex mit Halbleitereigenschaften vorgeschlagen¹⁹⁰⁾. Von der Zusammensetzung her sind jedoch für diesen Komplex und die polymeren Tetrathiolenkomplexe auch polymere Blattstrukturen nicht auszuschließen.

Kettenabbruch kann sowohl durch den Einbau von endständigen MCl_2 -Einheiten, als auch durch Koordination von endständigen C_4S_4 -Liganden an K-Atome erfolgen. Denkbar wäre auch, daß der beobachtete Austausch von S-Atomen gegen O-Atome bevorzugt an endständigen C_4S_4 -Liganden erfolgt und somit ebenfalls zum Kettenabbruch führt.

Die Leitfähigkeit von Molekülverbindungen steigt um ein Vielfaches, wenn die Substanzen in einkristalliner Form vorliegen¹⁰⁾. Versuche, durch Gelkristallisation in Agar-Agar-Gel und SiO_2 -Gel, Einkristalle der Verbindungen 75a - 75c zu erhalten, waren bislang nicht erfolgreich.

Auch die partielle Oxidation planarer Metallkomplexe kann zu Leitfähigkeitsanstieg führen¹⁰⁾. Erste Versuche zeigten, daß sich 75a - 75c durch Cl_2/CCl_4 oxidieren lassen und je nach der Einwirkungsdauer verschiedene Mengen Chlor aufnehmen.

3. Reaktionen von Quadratsäure mit Triphenylphosphin-Platin(0)-Verbindungen

3.1. Komplexchemisches Verhalten des Quadrats, $\text{C}_4\text{O}_4^{2-}$ (58)

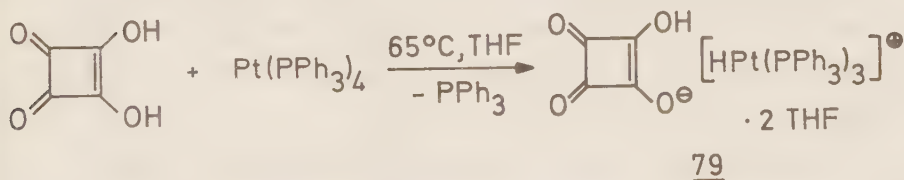
Seit der ersten Arbeit von West und Niu²¹⁵⁾ über die Darstellung von Metall(II)- und Metall(III)-Verbindungen, $\text{M(II)C}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{M(III)(OH)C}_4\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (M(II) z.B. Ni, Zn; M(III) z. B. Al, Fe), sind zahlreiche Studien über Metallkomplexe mit dem Quadratanion, $\text{C}_4\text{O}_4^{2-}$, veröffentlicht worden²¹⁶⁾. Röntgenstrukturanalysen ergaben für $\text{Ni(II)C}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ eine unerwartete dreidimensionale Käfigstruktur^{200a)}, für das polymere $\text{Ni(II)C}_4\text{O}_4(\text{Imidazol})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dagegen eine lineare Kettenstruktur^{200b)}; Strukturen weiterer Quadratsäure von zweiwertigen Übergangsmetallionen

wurden vor kurzem ermittelt^{200c}). Ob das $C_4O_4^{2-}$ zur Bildung von Chelatkomplexen fähig ist, ist ungewiß (siehe Kap. B.2.3.). Die magnetischen Eigenschaften von Quadrataatkomplexen wurden intensiv studiert^{203,217}). Tsuchiya et al.²¹⁸) haben eine ungewöhnliche thermische Festkörperumwandlung von $[Cr(NH_3)_6][Al(C_4O_4)_3]$ in $Al[Cr(C_4O_4)_3]$ beschrieben. Die Bildung von Quadrataatkomplexen wird allgemein zur Spurenanalyse von Eisen, Uran und verschiedenen anderen Metallionen durch Mikroskopie verwendet²¹⁹).

Über das komplexchemische Verhalten von Quadratsäure selbst liegen bislang keine Untersuchungen vor.

3.2. Reaktion als Säure

Quadratsäure ist eine starke zweibasige Säure ($pK_1 = 0.54$, $pK_2 = 3.48$ ²²⁰)). Die Umsetzung mit Tetrakis(triphenylphosphin)platin(0) in siedendem THF liefert unter Abspaltung eines Triphenylphosphinliganden den kationischen Hydridokomplex 79, der ein Quadratsäure-Monoanion enthält.



Analoge Hydridokomplexe der Formel $[\text{HPt}(\text{PPh}_3)_3]^+ \text{X}^-$ werden bei der Umsetzung von $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ mit Mineralsäuren mit schwach nucleophilen Anionen erhalten²²¹). Die oxidative Addition des zweiten Protons der Quadratsäure an ein weiteres $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ gelingt nicht mehr, hierzu ist möglicherweise die Acidität des gebildeten Quadratsäure-Monoanions zu gering. 79 wird durch die elektrische Leitfähigkeit in Aceton²²²) sowie durch die

$\nu(\text{Pt-H})$ -Absorption im IR bei 2110 cm^{-1} [fest in Nujol; $\nu(\text{Pt-D}) = 1515\text{ cm}^{-1}$] und durch das NMR-Signal des Hydrid-Wasserstoffs bei hohem Feld (vgl. Tab. 25) als kationischer Hydrid-Komplex ausgewiesen. Das Hochfeld- ^1H -NMR-Spektrum zeigt die erwartete Feinstruktur²²¹; es besteht aus einem 1:2:1-Triplett, hervorgerufen durch die Kopplung mit den beiden äquivalenten cis-ständigen ^{31}P -Kernen. Das trans-ständige Phosphin führt zu einer weiteren Aufspaltung in ein Dublett. Die beobachteten Satelliten rühren von der Kopplung mit ^{195}Pt ($I = 1/2$, natürliches Vorkommen 33 %) her (Abb. 15). Die ^1H -NMR-Daten bestätigen die quadratisch-planare Struktur des Hydrids 79.

Im protonenentkoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum tritt für die drei Phosphorkerne nur ein Signal auf (Tab. 25).

Die tiefe Lage und die geringe Halbwertsbreite des Protonensignals des Quadratsäure-Monoanions weisen auf den Säurecharakter des Monoanions und eine im Sinne der NMR-Zeitskala rasche Prototropie zwischen den Sauerstoffatomen hin. Die Prototropie und die daraus folgende D_{4h} -Symmetrie des C_4 -Gerüsts wird durch das ^{13}C -NMR-Spektrum in CDCl_3 bestätigt; für das Monoanion der Quadratsäure wird nur ein ^{13}C -Signal bei $\delta = 196.53$ beobachtet (Abb. 16; $\text{C}_4\text{O}_4^{2-}$: $\delta = 203.05$ ²²³).

Im IR-Spektrum von 79 wird entsprechend der Prototropie in CHCl_3 -Lösung keine $\nu(\text{OH})$ -Bande gefunden. Auch im IR-Spektrum von festem 79 (in Nujol bzw. KBr) läßt sich keine OH-Streckschwingung lokalisieren; im bekannten $\text{KHC}_4\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ treten dagegen zwei $\nu(\text{OH})$ -Absorptionen bei 3384 und 3535 cm^{-1} auf²²⁴). Im Bereich der CO-Streckschwingungen findet man einige Gemeinsamkeiten mit den Spektren von $\text{K}_2\text{C}_4\text{O}_4$ und $\text{KHC}_4\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Tab. 23).

"Transmission windows", die bei $\text{KHC}_4\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ beobachtet werden²²⁴), erscheinen im IR-Spektrum von 79 nicht.

Pt-H-Expansion

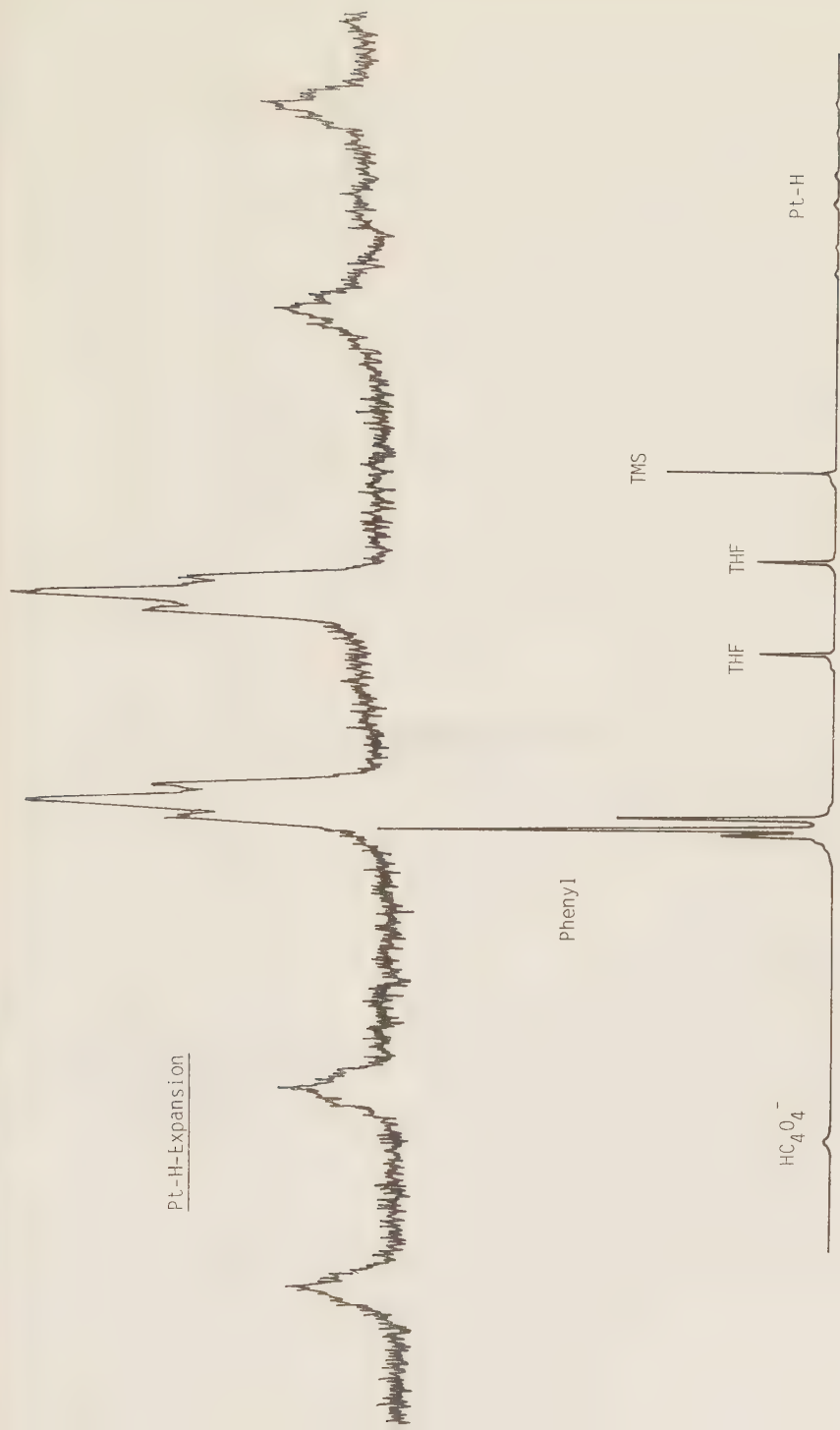


Abb. 15. ^1H -NMR-Spektrum (270 MHz) von $[\text{HC}_4\text{O}_4]^- [(\text{PPh}_3)_3\text{PtH}]^+ \cdot 2\text{THF}$ (79) in CDCl_3 .

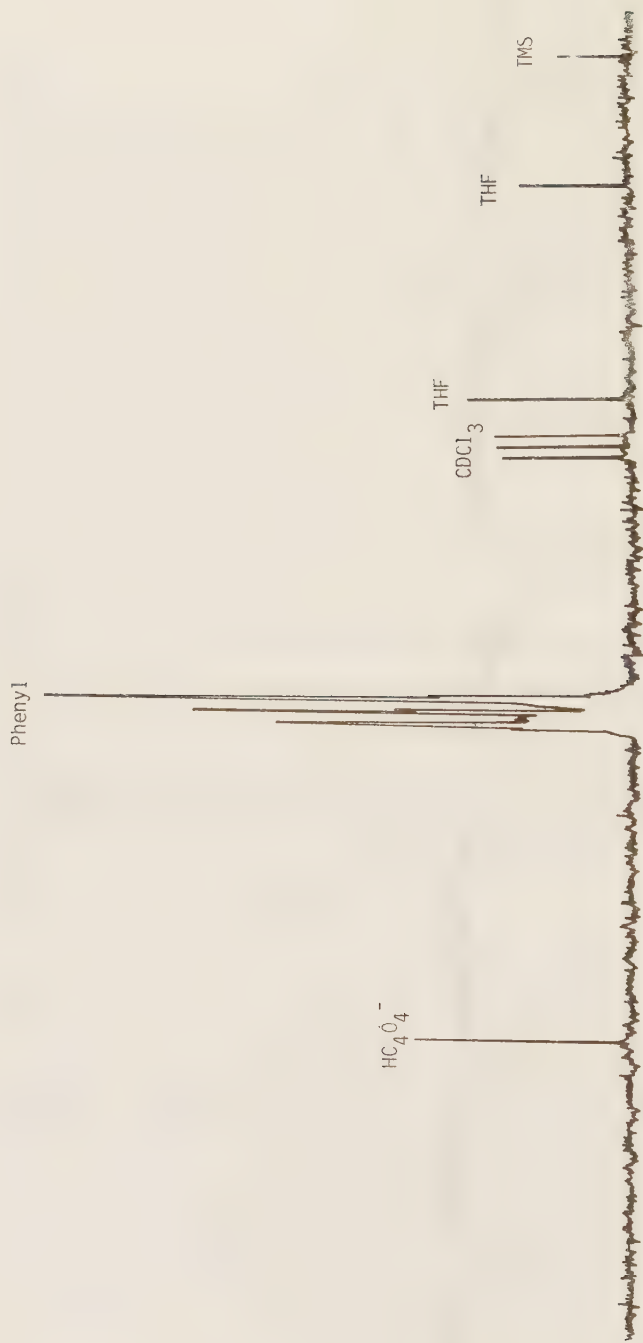


Abb. 16. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $[\text{HC}_4\text{O}_4]^{2-} [(\text{PPh}_3)_3\text{PtH}]^+ \cdot 2\text{THF}$ (79) in CDCl_3 .

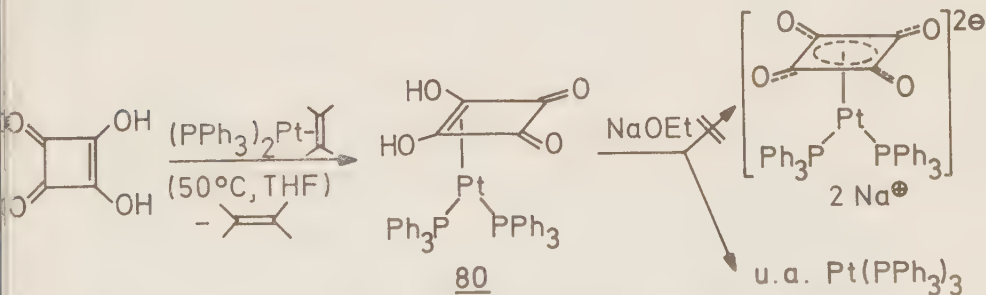
Tab. 23. Charakteristische IR-Absorptionen (cm^{-1}) von 79 und den Kaliumsalzen der Quadratsäure (fest in Nujol) im Bereich von 1400 - 1900 cm^{-1}

<u>79</u>	$\text{KHC}_4\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ²²⁴⁾	$\text{K}_2\text{C}_4\text{O}_4$ ²²⁵⁾	Zuordnung ^{224,225)} (D_{4h})
1791 s	1808 m	1794 s ^{a)}	$\nu_1(\text{A}_{1g})$, C=O-Streckschw.
1673 st	1672 st		
1528 sst,b	1640 st	1530 sst,b	$\nu_{12}(\text{E}_u)$, C=O-Streckschw.
1476 st	1482 s		

a) Ramanbande.

3.3. Reaktion als Olefin

Röntgenstrukturanalysen zeigen, daß das Quadratsäuremolekül unsymmetrisch gebaut ist und eine C=C-Doppelbindung enthält^{226,227)}. Die Reaktion mit $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$ in THF bei 50°C führt unter Substitution



des Ethylens zum Olefinkomplex 80, dessen IR-Spektrum große Ähnlichkeit

mit dem Spektrum der freien Quadratsäure aufweist (Tab. 24).

In 80 scheinen ebenso wie in Quadratsäure selbst starke intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen vorzuliegen. Die OH-Protonen sind im ^1H -NMR-Spektrum von 80 nicht festzustellen. Die hohe $^1\text{J}_{195\text{Pt}-31\text{P}}$ -Kopplungskonstante von 3210 Hz ist vergleichbar mit dem $^1\text{J}_{195\text{Pt}-31\text{P}}$ -Wert von 3660 Hz in $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)^{120}$. Ähnliche (Cyclobutendion)bis(phosphin)platin-Komplexe wurden von Kemmitt et al. beschrieben²²⁸ und von Russell und Tucker²²⁹ röntgenographisch untersucht. Für das Vorliegen einer Cyclobutendiylum-tetrolat-Struktur²³⁰ in 80 gibt es keine Hinweise.

Tab. 24. $\nu(\text{OH})$ -, $\nu(\text{CO})$ - und $\nu(\text{CC})$ -IR-Banden von Quadratsäure, Quadratsäure-bis(trimethylsilylester) und 80 - 83 (cm^{-1} ; fest in Nujol)

	Quadrat- säure ²³¹⁾	<u>80</u>	<u>81</u>	<u>82</u> ²²⁸⁾	Quadratsäure- bis(trimethyl- silylester) ¹⁷⁷⁾	<u>83</u> ^{a)}
$\nu(\text{OH})$	2000-3000 st,b	2300-3100 m,b	3350 m ^{b,c)} 3270 st			
$\nu(\text{CO})$	1822 m	1804 s	1699 m	1659 st	1820 m	1683 s
bzw.	1643 st	1664 m	1577 sst	1650 sh	1745 st	1653 m
$\nu(\text{CC})$	1513 st 1380 st	1552 st,b 1450 st,b	1352 st 1318 st		1610 st	1600 sst

a) In THF: 1674 s, 1656 m, 1591 sst.

b) $\nu(\text{OD}) = 2482, 2440$.

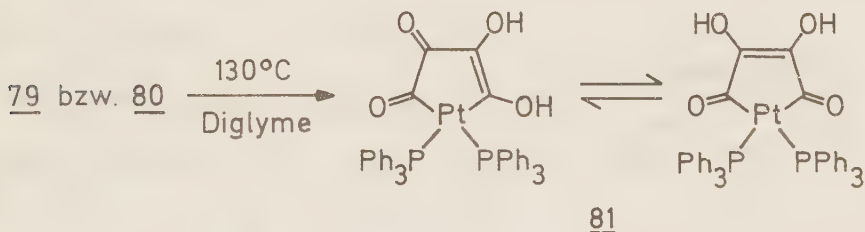
c) In CHCl_3 : 3380.

Die Darstellung eines Komplexes mit einem sandwich-gebundenen Quadrat-

säure-Dianion durch Umsetzung von 80 mit Natriumethylat gelang nicht; aus dem Reaktionsgemisch ließ sich lediglich $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3$ isolieren. Die Umsetzung von Dinatriumquadratat mit $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$ führt zu keiner Koordination des Vierringes; in siedendem THF bildet sich unter Ethenabspaltung langsam der rote Cluster $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)(\text{PPh}_2)]_3$ ²³²).

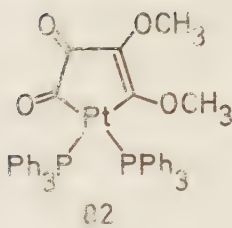
3.4. Reaktion unter Ringöffnung

Durch Erhitzen von 79 in Diglyme auf 130°C erhält man Ringerweiterung unter Einschiebung einer $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ -Einheit zum Dihydroxyplatinacyclopentendion 81. Die hohe Reaktionstemperatur führt unter Gasentwicklung zu einer partiellen Zersetzung des Vierringes; als Nebenprodukt kann dabei $(\text{PPh}_3)_3\text{Pt}(\text{CO})$ [$\nu(\text{CO}) = 1940 \text{ cm}^{-1}$ in Nujol²³³] isoliert werden. Unter den gleichen Reaktionsbedingungen ist 81 in besseren Ausbeuten aus 80 zugänglich.

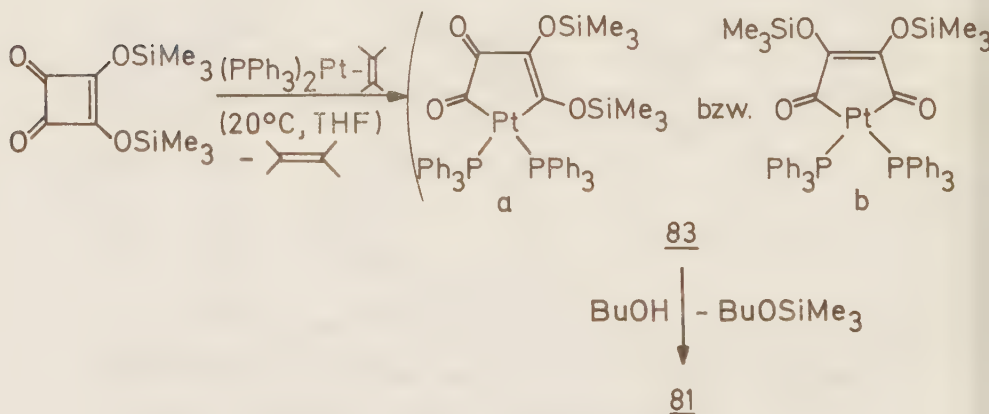


81 kann in tautomeren Formen auftreten; über die Lage des Tautomeriegleichgewichtes lassen sich keine Aussagen machen. Die $\nu(\text{OH})$ -Banden von 81 sind sowohl in Lösung wie in festem Zustand relativ scharf. Die vorgeschlagene Struktur mit zwei cis-ständigen Phosphinen wird durch das Auftreten einer intensiven Bande bei 541 cm^{-1} gestützt.

Der "Dimethylester" 82 von 81 wurde bereits früher von Kemmitt²²⁸) durch Umsetzung von 1,2-Dimethoxycyclobutendion mit $\text{Pt}(0)$ -Verbindungen erhalten.



Die Struktur von 81 wurde durch oxidative Addition von Quadratsäure-bis(trimethylsilylester)^{177,234} an Platin(0) zu 83 und anschließende Alkoholyse des Fünfringes zu 81 bewiesen. Die Insertion von Platin(0) in eine C-C-Einfachbindung des Bis(trimethylsiloxy)cyclobutendions erfolgt im Gegensatz zur Reaktion mit Quadratsäure selbst unter den gleichen milden Bedingungen wie die Öffnung des 1.2-Dimethoxycyclobutendions mit Pt(0)²²⁸.



Überraschenderweise erhält man für die beiden Trimethylsilylgruppen in 83 bei 30°C nur ein Signal im ¹H-NMR-Spektrum. Da Cyclobutendione stets unsymmetrisch geöffnet werden²²⁸, sollten zwei Signale für 83a auftreten.

Bei -65°C erscheinen zusätzliche Methylsignale; dies spricht für ein Gleichgewicht zwischen den Isomeren 83a und 83b. Das ^{31}P -NMR-Spektrum (bei 30°C) zeigt nur ein Signal und damit die Äquivalenz der beiden Phosphinliganden. Die niedrige Kopplungskonstante ist charakteristisch für Platinacyclopentendion-Verbindungen²³⁵). Auch im Quadratsäure-bis-(trimethylsilylester) findet bei erhöhter Temperatur eine Äquilibrierung der C-Atome des Vierringes statt²³⁴).

81 ist an der Luft und auch thermisch bis zum Zersetzungspunkt stabil. Die Verbindung besitzt sauren Charakter und reagiert leicht mit Alkoholat

Tab. 25. NMR-Daten (in CDCl_3 , J in Hz) von 79, 80 und 83

	$\delta^1\text{H}^{\text{a})}$	$\delta^{31}\text{P}^{\text{b})}$	$\delta^{13}\text{C}^{\text{a})}$
<u>79</u>	13.57 (OH)	23.2 $^1\text{J}_{\text{PtP}}=2830$	196.53 (C_4)
	7.38 } (Phenyl)		133.56 }
	7.25 } (Phenyl)		131.35 }
	7.02 } (Phenyl)		128.82 }
	3.96 } (THF)		67.85 }
	1.81 } (THF)		25.51 }
	$^1\text{J}_{\text{PtH}}=774$		
	-5.01 (PtH) $^2\text{J}_{\text{PH}}^{\text{cis}}=25$		
	$^2\text{J}_{\text{PH}}^{\text{trans}}=194$		
<u>80</u>	-	29.9 $^1\text{J}_{\text{PtP}}=3210$	-
<u>83</u>	0.26 (SiMe_3)	26.4 $^1\text{J}_{\text{PtP}}=1990$	-

a) Interner Standard TMS.

b) 85proz. H_3PO_4 als Standard.

zu $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3$ und mit Na unter Gasentwicklung. Methylierungsversuche mit CH_3J , CH_2N_2 und $(\text{CH}_3)_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$ führten zu nicht trennbaren Produktgemischen.

Ergänzend sei festgestellt, daß die drei gefundenen Reaktionen der Quadratsäure mit Triphenylphosphin-platin(0)-Verbindungen - Protonierung des Metalls, Olefinkomplex- bzw. Platinacyclopropan-Bildung und die Insertion zum Platinacyclopentendion - Beispiele für die Analogie zwischen Metallfragmenten ML_n und Carbenen R_2C sind. Die Protonierung von Diazomethan (als Carbenquelle) durch Quadratsäure führt zum Dimethylester der Quadratsäure²³⁶). Phenylcyclobutendione reagieren mit Diazomethan unter Cycloaddition mit der C=C-Doppelbindung und nachfolgender N_2 -Abspaltung zum Cyclopropanderivat. Daneben wurde auch eine Insertion des Diazomethans in eine C-C-Bindung unter Ringerweiterung beobachtet²³⁷).

C. Experimenteller Teil

1. Vorbemerkungen

1. 1. Arbeitsmethodik

Die Darstellung der Übergangsmetallkomplexe erfolgte unter Stickstoffatmosphäre in gereinigten Lösungsmitteln. Die Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden gereinigt und absolutiert²³⁸⁾ und im Stickstoffstrom destilliert. Für elektrochemische Messungen wurden argongesättigte Lösungsmittel verwendet. Als Reaktionsgefäße dienten Schlenk-Kolben bzw. Rohre, zur Filtration wurden Fritten mit angesetztem Hahn benützt. Für photochemische Reaktionen wurde ein Quecksilberhochdruckbrenner (TQ 150 Original Hanau) mit wassergekühltem Tauchrohr aus Quarz verwendet. Die Ausbeuten sind nicht optimiert.

1.2. Physikalische Messungen

Die physikalischen Messungen wurden mit folgenden Geräten ausgeführt:

IR: Perkin-Elmer-Infracord Modell 137 (für Übersichtsmessungen im Bereich 670 - 4000 cm^{-1}), Perkin-Elmer-IR-Doppelstrahlphotometer Modell 325;

¹H-NMR: Varian A-60, Varian EM-360, Bruker WH-270 (79);

³¹P-NMR: Varian HA-100 (40.48 MHz) und Bruker WP-200;

¹³C-NMR: Bruker WP-200 und Jeol FX-60 (79);

¹⁹⁵Pt-NMR: Bruker WP-200;

MS: Varian CH-7;

ESCA: AEI ES 100, Al $K_{1/2}$ -Linie (1486,6 eV) als Anregungsquelle;

Leitfähigkeit: WTW-Leitfähigkeitsmeßgerät LBR;

Molmassebestimmung: Mechrolab-Dampfdruckosmometer;

Polarographie/Voltammetrie: PARTM Model 170 Electrochemistry System;

Schmelz- und Zersetzungspunkte: Schmelzpunktsapparat nach Dr. Totoli (Fa. Büchi); die Schmelzpunkte wurden im offenen Röhrchen bestimmt und sind unkorrigiert.

Zur Aufnahme der NMR-Spektren wurden gesättigte Lösungen verwendet.

1.3. Analysen

Die C, H, N und S-Werte der dargestellten Verbindungen wurden in den mikroanalytischen Laboratorien der chemischen Institute der Universität München bestimmt. Die Schwefel-Analysen von Platinverbindungen und die Bestimmungen anderer Elemente wurden vom Mikroanalytischen Labor, Dr. F. Pascher, Bonn ausgeführt.

1.4. Ausgangsmaterialien

Die Metallhexacarbonyle und $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4 \cdot 1.5$ Dioxan wurden von Ventron (Karlsruhe), die Edelmetallausgangsschemikalien von der Degussa (Frankfurt) bezogen. Die nachstehenden Ausgangsmetallkomplexe wurden nach Literaturmethoden synthetisiert: $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)^{239}$, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4^{240}$, $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4^{241}$, $(\text{PPh}_3)_2\text{MCl}_2$ ($\text{M} = \text{Ni}^{242a}$, Pd^{242b} , Pt^{241}), $(\text{PPh}_3)_3\text{RhCl}^{243}$, $\text{cp}(\text{CO})_3\text{MoK}^{244a}$, $\text{cp}(\text{CO})_3\text{WCl}^{244a,b}$, $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}^{245a}$, $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}^{245b}$, $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2^{246}$, $[\text{M}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ ($\text{M} = \text{Rh}$, Ir^{247}), $\text{Ph}_2\text{MeP-AuCl}^{248}$, $[(\text{CH}_3)_2\text{Au}]_2^{249}$.

N-Hydroxysuccinimid und N-Hydroxyphthalimid wurden von Fluka (Neu-Ulm), 1-Hydroxy-1H-benzotriazol von EGA (Steinheim) und Quadratsäure von Merck (Darmstadt) bezogen. N.N.N'.N'-Tetrakis(ethyl)-diaminodisulfan (13a)⁴⁴, N.N.N'.N'-Tetrakis(trimethylsilyl)-diaminodisulfan (13b)⁴⁸, Diäthyl-

aminosulfenylchlorid²⁵⁰⁾, N.N'-Bis(succinimido)-disulfan (15a)⁵⁰⁾, N.N'-Bis(phthalimido)-disulfan (15b)⁵⁰⁾, N-Diphenylmethylen-S-phenyl-carbamoylsulfimid (19)⁵⁴⁾, N-Benzoyl-S-pyrrolidinocarbonylthiohydroxylamin (21)⁵⁶⁾, Bis(diphenylmethylenamino)-disulfan (23b)^{54a)}, "Rhodantrichlorid" (27)⁶⁶⁾, Bis(dichlormethylenamino)-disulfan (28)⁶⁷⁾, 2.4.6-Trimethylbenzoesäurenitriloxid²⁵¹⁾, N.N'-Dibenzyl-cyclotetraschwefeldiimid (33)⁸⁷⁾, 9-Fluorenylidensulfin (35a)¹⁰⁷⁾, 2-Methoxy-1-naphthylsulfin (35b)¹⁰⁸⁾, 1-Methyl-2.3-di-t-butyl-thiirenium-tetrafluoroborat (44)^{163a)}, Tetrathioquadratsäuredikaliumsalz-Monohydrat (61)¹⁸⁶⁾, und Quadratsäure-bis(trimethylsilylester)¹⁷⁷⁾ wurden nach Literaturvorschriften dargestellt.

Die Herstellung von d₂-Quadratsäure erfolgte durch mehrmaliges Umkristallisieren von Quadratsäure aus D₂O.

2. Schwefel-Stickstoff-Verbindungen und Oxoanalogue

2.1. Umsetzung von $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$ mit N.N'.N'-Tetrakis(ethyl)-diamino-disulfan (13a)

Zu einer Lösung von 208 mg (1 mmol) N.N'.N'-Tetrakis(ethyl)-diamino-disulfan (13a) in 10 ml Benzol werden bei 20°C 747 mg (1 mmol) $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$ gegeben. Nach 12-stündigem Rühren kann aus der braunen Reaktionslösung mit Pentan hellbraunes $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)]_4$ (ca. 400 mg) ausgefällt werden. Aus dem Filtrat wird nach dem Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. und anschließender Extraktion des Rückstandes mit Pentan PPh_3S erhalten.

Die Umsetzung von $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$ mit N.N'.N'-Tetrakis(trimethyl-

silyl)-diamino-disulfan wurde in Et₂O bei -78°C ausgeführt. Nach dem Auftauen lassen sich wieder $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)]_4$ und PPh_3S isolieren.

2.2. Umsetzung von $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$ mit $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NSCl}$

Zur Lösung von 135,5 mg (1 mmol) Diäthylaminosulphenylchlorid in 10 ml THF werden bei 20°C 747 mg (1 mmol) $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$ gegeben. Augenblicklich erfolgt die Abscheidung von $(\text{PPh}_3)_2\text{PtCl}_2$. Nach Zugabe von 2 ml EtOH riecht die Reaktionslösung nach Amin ($\text{Et}_2\text{NH?}$). Filtration und Waschen mit THF und Et₂O liefert 600 mg $(\text{PPh}_3)_2\text{PtCl}_2$.

2.3. 16a durch Umsetzung von $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$ mit N,N'-Bis(succinimido)-disulfan (15a)

747 mg (1 mmol) $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$ und 260 mg (1 mmol) 15a werden in 10 ml THF gelöst. Nach 10 Min. scheidet sich aus der Reaktionslösung ein gelber Niederschlag ab, der nach dem Abfiltrieren mit THF und Et₂O mehrmals gewaschen und i. Hochvak. getrocknet wird. Ausb. 490 mg (50 %), Schmp. 192-193°C.

$\text{C}_{44}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{Pt}$ (979.9)	Ber. C 53.52 H 3.91 N 2.86
	Gef. C 53.71 H 4.14 N 3.00

2.4. 16b durch Umsetzung von $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$ mit N,N'-Bis(phthalimido)-disulfan (15b)

747 mg (1 mmol) $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$ und 356 mg (1 mmol) 15b werden wie unter 2.3 miteinander zur Reaktion gebracht. Man erhält 670 mg (62.8 %) orangefarbenes 16b, Schmp. 164°C.

$C_{52}H_{38}N_2S_2O_4P_2Pt$ (1075.9) Ber. C 58.04 H 3.56 N 2.60

Gef. C 58.10 H 4.43 N 2.24

2.5. trans-Bis(phthalimido)-bis(triphenylphosphin)-palladium(II) (17)

356 mg (1 mmol) 15b und 1.19 g (1 mmol) $Pd(PPh_3)_4$ werden in 10 ml THF bei 20°C 10 h lang gerührt. Der ausgefallene gelbliche Niederschlag von 17 wird abfiltriert und mit THF und Pentan gewaschen. Ausbeute 735 mg (80 %), Schmp. 294°C Z.

$C_{52}H_{38}N_2O_4P_2Pd$ (923.2) Ber. C 67.65 H 4.15 N 3.03

Gef. C 67.52 H 4.52 N 3.02

2.6. Umsetzungen von N-Diphenylmethylen-S-phenylcarbamoylsulfimid (19)

mit $(PPh_3)_2Pt(C_2H_4)$ bzw. $Na_2Fe(CO)_4$

a) mit $(PPh_3)_2Pt(C_2H_4)$: Je 1 mmol wird in 10 ml THF zur Lösung gebracht. Nach mehrstündiger Reaktionsdauer bei 20°C erfolgte keine Ethylen-
abspaltung.

b) mit $Na_2Fe(CO)_4$: Aus einer Lösung von je 1 mmol 19 und $Na_2Fe(CO)_4 \cdot 1.5$
Dioxan in 20 ml THF konnte durch Fällung und Chromatographie an
Cellulose keine einheitliche reine Verbindung isoliert werden.

2.7. Versuch zur Umsetzung von N-Benzoyl-S-pyrrolidinocarbonylthiohydroxyl-
amin (21) mit $(PPh_3)_2Pt(C_2H_4)$

747 mg (1 mmol) $(PPh_3)_2Pt(C_2H_4)$ und 236 mg (1 mmol) 21 wurden in 20 ml THF 15 h bei 20°C gerührt. Nach Zugabe von 40 ml Pentan fällt ein Gemisch der beiden Ausgangsverbindungen aus.

2.8. Bis(fluoren-9-ylidenamino)-disulfan (23a)

Zu einer Lösung von 14 g (0.08 mol) Fluorenimin und 8,1 g (0.08 mol) Triäthylamin in 500 ml Diäthyläther wird bei 0°C unter starkem Rühren eine Lösung von 5,3 g (0.04 mol) S₂Cl₂ getropft. Das Rühren wird bis zur Erwärmung auf Raumtemperatur fortgesetzt; anschließend wird das ausgefallene Gemisch aus 23a und Triäthylaminhydrochlorid abgesaugt. Das Triäthylaminhydrochlorid wird durch Waschen mit viel Wasser entfernt und das Disulfan aus Benzol umkristallisiert. Ausbeute 60 %.

2.9. Bis(di-p-tolylmethylenamino)-disulfan (23c) und Bis(p-tolyl-phenylmethylenamino)-disulfan (23d)

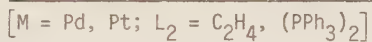
Aus 6,6 g Magnesium und 42,8 g (0.25 mol) p-Bromtoluol wird in 200 ml Et₂O das Grignardreagens bereitet. Nach beendeter Reaktion wird bei 10°C eine Lösung von 26,9 g (0.25 mol) p-Methylbenzonitril (23c) bzw. 23,7 g (0.25 mol) Benzonitril (23d) in 30 ml Et₂O zugetropft und 10 Minuten zum Sieden erhitzt. Dann wird das Reaktionsgemisch auf -5°C abgekühlt und unter starkem Rühren eine Lösung von 13,5 g (0.1 mol) im Vakuum frisch destilliertem Schwefelmonochlorid in 20 ml Et₂O zugetropft. Das Rühren wird bis zur Erwärmung auf Raumtemperatur fortgesetzt und das Gemisch dann mit 60 g NH₄Cl in 250 ml H₂O zersetzt. Das in beiden Phasen wenig lösliche Reaktionsprodukt wird zusammen mit den Resten anorganischer Stoffe abgesaugt. Ein weiterer kleiner Anteil des Produktes fällt beim Abdunsten der Ätherschicht an. Nach Umkristallisation aus Benzol beträgt die Ausbeute ca. 70 %.

2.10. Reduktion von 23a-d mit Li/NH₃ bei -78°C

Zu 5 mmol Disulfan 23 werden ca. 25 ml trockenes Ammoniak kondensiert. Zur Suspension werden dann bei -78°C ca. 300 mg Li-Draht gegeben. Nach mehrstündigem Rühren bei -78°C läßt man den Ammoniak abdampfen und evakuiert kurz am Hochvakuum. Nach Zugabe von 20 ml THF wird die Suspension über Cellulose filtriert. Durch Verdampfen des THF erhält man das tiefrote Anion 24a bzw. die gelben Anionen 24b-d. Aufgrund der hohen Zersetzlichkeit der Verbindungen wurden keine befriedigenden Elementaranalysen erhalten.

2.11. Bis(thiooximato)-bis(triphenylphosphin)-palladium(II) bzw. platin(II) (25a-f)

2.11.1. Durch oxidative Addition der Disulfane 23a-d an (PPh₃)₂ML₂



1 mmol Disulfan 23 und 0,75 g (1 mmol) (PPh₃)₂Pt(C₂H₄) bzw. 1,15 g (1 mmol) Pd(PPh₃)₄ werden in 10 ml Benzol 8 h bei 20°C gerührt. Die abgetrennten Kristalle der Thiooximato Komplexe werden abfiltriert, mit Benzol und Et₂O gewaschen und 5 h bei 50°C und 10⁻³ Torr getrocknet; die Ausbeuten liegen zwischen 80 und 95 %.

2.11.2. 25b durch Metathese zwischen (PPh₃)₂PtCl₂ und 24b

Zu einer nach 2.10 erhaltenen THF-Lösung von 438 mg (2 mmol) 24b werden bei -78°C 0,79 g (1 mmol) (PPh₃)₂PtCl₂ gegeben. Innerhalb von 5 h läßt man unter Rühren auf 20°C erwärmen. Der abgeschiedene gelbe Niederschlag wird abfiltriert und aus Toluol umkristallisiert. Ausbeute 45 %.

Tab. 26. Analytische Daten, Farben und Schmelzpunkte der Disulfane 23a-d und der Thiooximato-Komplexe 25a-f

Verbindung	Summenformel (Molmasse)	Analyse (gef. (ber.))			Farbe	Schmp. (°C)
		C	H	N		
<u>23a</u>	$C_{26}H_{16}N_2S_2$ (420.5)	74.83 (74.32)	4.19 (3.82)	6.38 (6.87)	gelb	240
<u>23b</u>	$C_{26}H_{20}N_2S_2$ (424.5)	74.20 (73.40)	4.88 (4.71)	6.43 (6.69)	bläßgelb	163
<u>23c</u>	$C_{30}H_{28}N_2S_2$ (480.7)	74.54 (75.01)	5.91 (5.80)	6.21 (5.83)	bläßgelb	133
<u>23d</u>	$C_{28}H_{24}N_2S_2$ (452.6)	73.89 (74.30)	5.53 (5.34)	6.42 (6.18)	bläßgelb	116-118
<u>25a^a</u>	$C_{62}H_{46}N_2S_2P_2Pt$ (1140.2)	65.06 (65.31)	4.51 (4.06)	2.51 (2.45)	orange	182
<u>25b</u>	$C_{62}H_{50}N_2S_2P_2Pt$ (1144.3)	65.04 (65.08)	4.43 (4.40)	2.48 (2.45)	gelb	173

Tab. 26. Fortsetzung

Verbindung	Summenformel (Molmasse)	Analyse (gef. (ber.))			Farbe	Schmp. (°C)
		C	H	N		
<u>25c</u>	$C_{66}H_{58}N_2S_2P_2Pt$ (1200.2)	65.53 (66.04)	4.96 (4.87)	2.31 (2.33)	gelb	169
<u>25d</u>	$C_{64}H_{54}N_2S_2P_2Pt$ (1172.3)	65.21 (65.57)	4.83 (4.64)	2.34 (2.38)	gelb	165
<u>25e</u>	$C_{62}H_{46}N_2S_2P_2Pd$ (1051.5)	70.56 (70.81)	5.02 (4.41)	2.55 (2.66)	orange	153
<u>25f</u>	$C_{62}H_{50}N_2S_2P_2Pd$ (1055.6)	70.08 (70.54)	5.31 (4.77)	3.00 (2.65)	hellbraun	135-138

a) ^{10}Pt gef. 16.57, ber. 17.10; P gef. 5.40, ber. 5.43; S gef. 5.45, ber 5.62; Molmasse gef. 1080 (in $CHCl_3$).

2.12. trans-Bis(fluoren-9-ylidenamid)-bis(triphenylphosphin)-platin(II)
(26)

0,42 g (1 mmol) 23a und 1.24 g (1 mmol) $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ werden in 10 ml Benzol 1 h am Rückfluß gekocht. Die ausgeschiedenen intensiv roten Kristalle werden abfiltriert und mit Benzol und Et_2O mehrmals gewaschen und getrocknet; Ausbeute 96 %, Schmp. 216°C .

$\text{C}_{62}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{P}_2\text{Pt}$ (1076.1)

Ber. C 69.20 H 4.31 N 2.60

Gef. C 69.11 H 4.50 N 2.40

2.13. Behandlung von 25a mit benzolischer HCl

1,14 g (1 mmol) 25a werden bei -78°C zu einer Lösung von 71 mg (2 mmol) HCl in 10 ml Benzol zugesetzt. Augenblicklich erfolgt die Abscheidung von weißem $\text{cis}-(\text{PPh}_3)_2\text{PtCl}_2$. Ausbeute 88 %.

2.14. Umsetzung von $(\text{Cl}_2\text{CNS})_2$ mit $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$ und $(\text{PPh}_3)_3\text{RhCl}$

a) Zur Lösung von 1,15 g (1 mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ bzw. 0,75 g (1 mmol) $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$ in 20 ml THF werden bei 20°C 258 mg (1 mmol) $(\text{Cl}_2\text{CNS})_2$ gegeben. Die sofort entstehenden Cyano- und Chlorokomplexe fallen teilweise aus; durch Zusatz von 20 ml Pentan wird die Fällung vollständig. Durch Umkristallisation aus CHCl_3 /Petroläther lassen sich die Komplexe trennen. Ihre Identifizierung erfolgt durch IR-Spektrenvergleich mit authentischen Proben.

b) Zur Lösung von 0,75 g (1 mmol) $(\text{Cl}_2\text{CNS})_2$ in 10 ml Toluol werden bei -78°C 0,95 g (1 mmol) $(\text{PPh}_3)_3\text{RhCl}$ zugesetzt. Man läßt im Verlauf von

4 h auf 20°C erwärmen. Der orange Niederschlag wird filtriert und mit Toluol gewaschen. Danach wird der Rückstand mit THF extrahiert. Nach dem Einengen erhält man eine orange Verbindung mit großem Schmelzbereich (ca. 200°C).

Die Umsetzung mit $(PPh_3)_2Pt(C_2H_4)$ erfolgte analog.

2.15. Reaktion von N,N'-Dibenzyl-cyclotetraschwefeldiimid (33) mit $(PPh_3)_2Pt(C_2H_4)$

Zur Lösung von 1,5 g (2 mmol) $(PPh_3)_2Pt(C_2H_4)$ in 20 ml THF werden bei 25°C 0,34 g (1 mmol) 33 gegeben. Nach wenigen Minuten erfolgt die Abscheidung des orangegelben Sulfidokomplexes 34, der nach 2 h Rühren abgesaugt und mit wenig THF und Pentan gewaschen wird. Nach dem Umkristallisieren aus Benzol erhält man 0,95 g 34, Schmp. 245°C.

$C_{72}H_{60}S_4Pt_2$ (1471)

Ber. C 58.80 H 4.17

Gef. C 59.04 H 4.71

2.16. Pentacarbonyl-phthalimido-bzw. -succinimido-chromat(0), -molybdat(0)- und wolframmat(0) (29a-c und 30a-c)

2 mmol Hexacarbonyl und 2 mmol des K-Salzes der N-Hydroxy-Verbindung werden in 10 ml Diglyme auf 90°C (Mo) bzw. 120°C (Cr, W) bis zur Beendigung der Gasentwicklung (Zeitdauer 30 - 120 Minuten) erhitzt. Das entstandene Gas zeigt beim Durchleiten durch eine wässrige Lösung von $Ba(OH)_2$ einen deutlichen Niederschlag von $BaCO_3$. Die Reaktionslösung wird filtriert und das Diglyme im Vakuum weitgehend abdestilliert. Nach dem Lösen in H_2O wird mit einer äthanolischen Lösung von 2 mmol $AsPh_4Cl$ bzw. $N(C_2H_5)_4Cl$ (30b und 30c) das Imidopentacarbonylmetallat(0) ausgefällt. Ausbeuten 80 - 90 %.

2.17. Tetraphenylarsonium-benzotriazolato-pentacarbonylwolframat(0) (31)

2 mmol $W(CO)_6$ und 2 mmol K-Salz von 1-Hydroxy-1H-benzotriazol werden in 10 ml Diglyme 3 h auf $120^\circ C$ erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgt wie unter 2.16 angegeben. Die hohe Reaktionstemperatur führt bereits zur Bildung einer geringen Menge eines dimeren Tetracarbonyls mit Benzotriazolato-Brücken, das nicht abgetrennt werden kann. Ausbeute ca. 70%.

2.18. Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(succinimido- bzw. phthalimido)-wolfram (32a bzw. 32b)

2 mmol $cp(CO)_3WCl$ und 2 mmol des K-Salzes der N-Hydroxyverbindung werden in 10 ml Diglyme 1 h auf $90^\circ C$ erwärmt. Danach wird die Reaktionslösung filtriert und mit Pentan versetzt; beim Abkühlen erhält man orangerote Nadeln. Führt man die Aufarbeitung an Luft durch, erhält man im Falle der Phthalimid-Verbindung durch Hydrolyse das freie N-Hydroxyphthalimid, welches ein Addukt mit dem Imido-Komplex bildet²⁵²). Ausbeute 20 -30%.

2.19. Versuch zur Deoxygenierung von 2.4.6-Trimethylbenzoesäurenitril-oxid mit $Mo(CO)_6$

Je 1 mmol $Mo(CO)_6$ und 2.4.6-Trimethylbenzoesäurenitriloxid werden in 10 ml Diglyme 5 h auf $100 - 120^\circ C$ erhitzt. Es erfolgt keine Abspaltung von CO_2 .

Tab. 27. Analytische Daten, Farben, Schmelzpunkte und molare Leitfähigkeiten der Imidokomplexe 29-32

Verbindung	Summenformel (Molmasse)	C gef. (ber.)	H gef. (ber.)	N gef. (ber.)	Farbe	Schmp. (°C)	molare Leitfähigkeit ^{a)}
<u>29a</u>	$C_{33}H_{24}NO_7AsCr$ (673.4)	58.44 (58.85)	3.74 (3.59)	2.05 (2.08)	gelb	>140	125
<u>29b</u>	$C_{33}H_{24}NO_7AsMo$ (717.4)	54.50 (55.25)	3.60 (3.37)	1.74 (1.95)	gelb	134-138	115
<u>29c</u>	$C_{33}H_{24}NO_7AsW$ (805.3)	49.29 (49.22)	3.17 (3.00)	1.66 (1.73)	gelb	142-148	129
<u>30a</u>	$C_{37}H_{24}NO_7AsCr$ (721.5)	61.59 (61.40)	3.35 (3.57)	1.93 (1.94)	gelb	166-167	93
<u>30b^{b)}</u>	$C_{21}H_{24}N_2O_7Mo$ (512.3)	48.93 (49.22)	4.96 (4.72)	5.38 (5.47)	gelb	147-154	96
<u>30c</u>	$C_{21}H_{24}N_2O_7W$ (600.2)	41.57 (42.02)	4.23 (4.03)	4.12 (4.67)	gelb	>157	99
<u>31</u>	$C_{35}H_{24}N_3WO_5As$ (845.4)	48.96 (49.72)	2.78 (2.86)	4.33 (4.97)	gelb	>130	91
<u>32a^{c)}</u>	$C_{12}H_9NO_5W$ (431.0)	33.56 (33.43)	2.35 (2.10)	3.41 (3.24)	orangerot	172	-
<u>32b</u>	$C_{24}H_{14}N_2O_8W$ (642.2)	44.52 (44.88)	1.74 (2.19)	4.11 (4.36)	orangerot	164-165	-

a) $cm^2 mol^{-1} \Omega^{-1}$; in Aceton bei Raumtemperatur. b) Mo gef. 18.49, ber. 18.72. c) 0 gef. 18.91, ber. 18.55.

3. Schwefel-Sauerstoff-Verbindungen

3.1. (Fluorenylidensulfin bzw. 2-Methoxy-1-naphthylsulfin)-bis(tri-phenylphosphin)palladium(0) bzw. platin(0) (36a-c)

Zur Lösung von 1,15 g (1 mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ bzw. 0,75 g (1 mmol) $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$ in 15 ml THF wird bei 20°C 1 mmol Sulfin (Fluorenylidensulfin bzw. 2-Methoxy-1-naphthylsulfin) zugesetzt. Nach 4-stündigem Rühren werden zur klaren Lösung 20 ml Et_2O gegeben. Der entstandene Niederschlag wird filtiert, mit Pentan mehrmals gewaschen und i. Vak. getrocknet; 36b kristallisiert mit einem Et_2O ; Ausbeute 80-90%. Die Komplexe lassen sich aus Benzol umkristallisieren.

3.2. 36b durch Alkylidenierung von $(\text{PPh}_3)_3\text{Pt}(\text{SO}_2)$ mit 9-Silylfluorenlithium (38)

Eine Lösung von 166 mg (1 mmol) Fluoren in 10 ml THF wird bei -78°C mit 1 mmol n-Butyllithium (in Hexan) versetzt; nach 1 h Rühren bei 20°C wird bei -78°C 1 mmol $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ zugesetzt. Nach 1 h bei 20°C wird bei -78°C ein weiteres mmol n-Butyllithium zugefügt. Nach einstündigem Rühren bei 20°C werden zur Reaktionslösung bei -78°C 1,05 g (1 mmol) $(\text{PPh}_3)_3\text{Pt}(\text{SO}_2)^{111}$ gegeben. Im Verlauf von 3 h wird die Temperatur auf 20°C erhöht. Danach wird filtriert und der Sulfinkomplex 36b mit Pentan ausgefällt. Ausbeute 70%.

3.3. (Fluorenylidensulfin)pentacarbonylwolfram(0) (37)

Eine Lösung von 350 mg (1 mmol) $\text{W}(\text{CO})_6$ wird in 150 ml THF mit einer UV-Tauchlampe bis zur Beendigung der CO-Abspaltung bestrahlt. Zu dieser

Tab. 28. Analytische Daten, Farben und Schmelzpunkte der Sulfinkomplexe 36a-c, von $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{SO}_4)$ und 39

Verbindung	Summenformel (Molmasse)	C gef. (ber.)	H gef. (ber.)	S gef. (ber.)	Farbe	Schmp. °C
36a	$\text{C}_{49}\text{H}_{38}\text{SO}_2\text{P}_2\text{Pd}^{\text{a)}$ (843.2)	69.77 (69.79)	4.47 (4.54)	3.72 (3.80)	orange	202-205
36b	$\text{C}_{53}\text{H}_{48}\text{SO}_2\text{P}_2\text{Pt}^{\text{b)}$ (1006)	63.89 (63.27)	4.57 (4.80)		gelb	244-245
36c	$\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{SO}_2\text{P}_2\text{Pt}$ (937.9)	61.77 (61.46)	4.59 (4.29)		gelb	125
$(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{SO}_4)$	$\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{SO}_4\text{P}_2\text{Pt}$ (815.7)	53.81 (53.00)	4.21 (3.70)		weiß	270
39	$\text{C}_{37}\text{H}_{33}\text{SO}_2\text{ClP}_2\text{Pt}$	53.62 (53.27)	4.38 (3.98)		bläßgelb	220

a) Molmasse gef. 780, 794, 790 (in Benzol). b) Molmasse gef. 991, 1015, 1009 (in Benzol).

Lösung werden 212 mg (1 mmol) Fluorenylidensulfon zugesetzt. Die entstehende intensiv gelb gefärbte Lösung verändert ihre Farbe beim Eindampfen oder spätestens nach 10 Minuten nach Grün unter Bildung von Thiofluorenon. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Extraktion mit Pentan erhält man das Thiofluorenon in 30% Ausbeute, Schmp. 73°C.

3.4. $(PPh_3)_2Pt(SO_4)$ durch Oxidation von 36b mit m-Chlorperbenzoesäure bzw. $(PPh_3)_2PtO_2$

a) Zur Lösung von 1 g (1 mmol) 36b in 20 ml THF wird ein Äquivalent m-Chlorperbenzoesäure zugesetzt. Nach 2 h Reaktionszeit wird der ausgefallene Sulfatokomplex abfiltriert und mit Bicarbonatlösung, Wasser und EtOH gewaschen; Ausbeute 40%. Aus der Mutterlauge läßt sich nach dem Eindampfen und Extraktion des Rückstandes mit Et₂O Fluorenon isolieren.

b) In die Lösung von 1 g (1 mmol) 36b in 20 ml THF wird bei 0°C Ethylen bis zur Sättigung eingeleitet. Anschließend wird bei 0°C 1/2 mmol $(PPh_3)_2PtO_2$ zugegeben. Man rührt 1 h bei 0°C und läßt danach auf 20°C erwärmen und rührt 12 h bei dieser Temperatur. Der ausgefallene Sulfatokomplex ist identisch mit dem nach a) erhaltenen Produkt; Ausbeute 30%.

3.5. trans-Chloro-methansulfinato-bis(triphenylphosphin)-platin(II) (39)

Zur Lösung von 0,75 g (1 mmol) $(PPh_3)_2Pt(C_2H_4)$ in 10 ml Toluol werden bei -78°C 115 mg (1 mmol) Methansulfonylchlorid mit einer Spritze zugegeben. Man läßt unter Rühren auf ca. 20°C auftauen und filtriert den ent-

standenen Niederschlag ab. Nach dem Waschen mit Toluol und Et₂O wird im Hochvakuum bei 50°C getrocknet; Ausbeute 90%.

4. Reaktionen von 1-Methyl-2,3-di-t-butyl-thiirenium-tetrafluoroborat (44) mit Übergangsmetallkomplexen

4.1. Mit cp(CO)₃MoK

0,92 g (3,2 mmol) cp(CO)₃MoK werden in 15 ml THF gelöst und die Lösung auf -78°C gekühlt. Dann werden langsam 0,86 g (3,16 mmol) Thiireniumsalz in 10 ml THF zugetropft. Die entstandene orangerote Lösung färbt sich beim Auftauen auf 20°C langsam braun. Dann wird vom ausgefallenen KBF₄ abgefrittet, mit Et₂O gewaschen und das Filtrat über Nacht stehen gelassen, wobei sich glänzende dunkelbraune Kristalle von 54 abscheiden, die abfiltriert und mit wenig Et₂O gewaschen werden. Ausbeute 65%, Schmp. 195-197°C.

C ₁₆ H ₁₆ S ₂ O ₄ Mo ₂ (528.2)	Ber. C 36.38	H 3.05
	Gef. C 36.44	H 3.30

Die gefundene osmometrische Molmasse in CHCl₃ beträgt 536.

Bei einem zweiten Ansatz wurde das Thiireniumsalz vorgelegt und das cp(CO)₃MoK zugetropft. Auf diese Weise erhält man das gleiche Produkt wie oben.

4.2. Mit $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$

a) 0,27 g (1 mmol) Thiireniumsalz und 1.15 g (1 mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ werden in ein Schlenkrohr eingewogen und mit 10 ml Benzol versetzt. Die Mischung wurde bei 20°C 14 h lang gerührt, der entstandene blaßgelbe Niederschlag wurde abfiltriert und mit Benzol gewaschen. Ausbeute an 55 ca. 80%.

$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{BF}_4\text{PS}$ (396.2)	Ber. C 57.60	H 4.58
	Gef. C 58.65	H 4.77

b) 1,15 g (1 mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ wurde in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst, die Lösung auf -78°C gekühlt und langsam 0,27 g (1 mmol) Thiireniumsalz in 10 ml CH_2Cl_2 zugetropft. Von der rosa-violetten Reaktionslösung wird bei -78°C ein gelber Rückstand abgefrittet ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) und vom Filtrat bei -30°C i. Hochvak. das CH_2Cl_2 abgezogen; der trockene violette Rückstand ist bei -20°C längere Zeit haltbar, er konnte jedoch nicht weiter gereinigt werden.

4.3. Mit $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$

1,24 g (1 mmol) $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ und 0,27 g (1 mmol) Thiireniumsalz werden eingewogen und mit 10 ml Benzol versetzt. Nach 2 Tagen Rühren bei 20°C bildet sich ein hellgelber Niederschlag von 56, der abgefrittet und mit viel Benzol gewaschen wird. Ausbeute 80%, Schmp. 175-180°C.

$\text{C}_{55}\text{H}_{48}\text{SBF}_4\text{P}_3\text{Pt} \times \text{C}_6\text{H}_6$	Ber. C 61.36	H 4.56
(1193)	Gef. C 61.26	H 5.02

5. Verhalten von Thiokohlenstoffen und Oxokohlenstoffen gegenüber
Übergangsmetallverbindungen

5.1. Protonierung von $K_2C_4S_4$ (61) mit Amberlyst 15

1 mmol $K_2C_4S_4 \cdot H_2O$ wird in einem Schlenkcolben 5 h bei 10^{-3} Torr auf $120^\circ C$ erhitzt. Nach beendeter Wasserabgabe wird das rote Pulver in THF suspendiert und auf eine mit Amberlyst 15 gefüllte und bestickstoffte Ionenaustauschersäule übergeführt. Durch wiederholtes Nachgießen von THF wird das schwerlösliche rote $K_2C_4S_4$ allmählich in Lösung gebracht. Die durchgelaufene gelbe Lösung ist auch bei tiefen Temperaturen ($-20^\circ C$) nur kurze Zeit klar. Bei längerem Stehen scheidet sich ein schwerlöslicher gelber Niederschlag ab. Wird das THF von der $H_2C_4S_4$ -Lösung i. Hochvak. abgezogen, so hinterbleibt ein gelbes feinkristallines Pulver, das beim Wiederauflösen in THF nur teilweise löslich ist.

5.2. Darstellung der neutralen "Tetrathiolen"-Komplexe 63-68

Allgemeine Darstellungsmethode: 1 mmol $K_2C_4S_4 \cdot H_2O$ und 1 (bei dimeren) bzw. 2 mmol Halogenokomplex werden in 20 ml THF gelöst bzw. suspendiert und einen Tag bei $20^\circ C$ gerührt. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert, mehrmals mit Wasser und THF gewaschen und i. Hochvak. bei $50^\circ C$ getrocknet. Ausbeute 90%.

Eingesetzte Halogenokomplexe: $Mn(CO)_5Cl$, $[Rh(CO)_2Cl]_2$, $[M(COD)Cl]_2$ ($M=Rh, Ir$),
 $(PPh_3)_3RhCl$, $Ph_2MeP-AuCl$, $[(CH_3)_2AuJ]_2$.

Nach dieser Vorschrift werden folgende Verbindungen dargestellt:

μ -(Tetrathioquadratato)-bis(tetracarbonylmangan(I)) (63)

μ -(Tetrathioquadratato)-bis(dicarbonylrhodium(I)) (64)

μ -(Tetrathioquadratato)-bis(cyclooctadien-1.5-rhodium(I)) (65a)

μ -(Tetrathioquadratato)-bis(cyclooctadien-1.5-iridium(I)) (65b)

μ -(Tetrathioquadratato)-tetrakis(triphenylphosphin)-dirhodium(I) (66)

μ -(Tetrathioquadratato)-bis(diphenylmethylphosphin-gold(I)) (67)

μ -(Tetrathioquadratato)-bis(dimethyl-gold(III)) (68)

68 kann aus Benzol umkristallisiert werden und fällt in langen roten, teilweise faserigen Nadeln an. Vorsicht: Beim Erhitzen von 68 auf ca. 200°C erfolgt Explosion!

5.3. Darstellung der anionischen "Tetrathiolen"-Komplexe

a) Allgemeine Darstellungsmethode: 1 mmol $K_2C_4S_4 \cdot H_2O$ und 2 mmol des entsprechenden Hexacarbonyls werden in 10 ml Diglyme bis zur Beendigung der CO-Entwicklung auf 120°C erhitzt. Das Diglyme wird im Hochvakuum abdestilliert und der Rückstand in 10 ml EtOH gelöst. Durch Zugabe von 2 mmol $AsPh_4Cl$ wird das Tetraphenylarsoniumsalz ausgefällt. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit H_2O und THF gewaschen und anschließend i. Hochvak. bei 40°C getrocknet. Ausbeute 80%.

Nach dieser Vorschrift werden folgende Verbindungen dargestellt:

Bis(tetraphenylarsonium)- μ -(tetrathioquadratato)-bis(tetracarbonyl-
chromat(0)) (69a)

Bis(tetraphenylarsonium)- μ -(tetrathioquadratato)-bis(tetracarbonyl-
molybdat(0)) (69b)

Bis(tetraphenylarsonium)- μ -(tetrathioquadratato)-bis(tetracarbonyl-
wolfram(0)) (69c)

b) 69b durch Umsetzung von 61 mit $\text{Mo(CO)}_5\text{THF}$ (indirekte Methode): Zu einer bis zur Beendigung der CO-Entwicklung bestrahlten Lösung von 1 mmol Mo(CO)_6 in 180 ml THF gibt man 0,5 mmol 61 und rührt bei 20°C 14 h lang. Man engt die Lösung auf 1/4 des Volumens ein und filtriert von nicht umgesetztem Ausgangsmaterial ab. Anschließend wird durch Zugabe von 1 mmol AsPh_4Cl das Tetraphenylarsoniumsalz 69b ausgefällt, das wie unter a) angegeben weiter aufgearbeitet wird. Ausbeute 60%.

c) 69c durch Umsetzung von 61 mit $\text{W(CO)}_5\text{THF}$ (direkte Methode): Bestrahlt man eine Suspension von 0,5 mmol 61 in einer Lösung von 1 mmol W(CO)_6 in 180 ml THF bis zur Beendigung der CO-Entwicklung und rührt anschließend noch 5 h und führt die Aufarbeitung wie unter b) angegeben durch, so erhält man 69c in 75% Ausbeute.

d) Bis(tetraphenylarsonium)- μ -(tetrathioquadratato)-tris(pentacarbonyl-
wolfram(0)) (70)

Die Umsetzung von 61 mit W(CO)_6 nach der unter b) angegebenen Vorschrift.

liefert in 80% Ausbeute den Pentacarbonylkomplex 70.

e) Bis(tetraphenylarsonium)- μ -(tetrathioquadratato)-bis(tricarbonyl-
bromorhenat(I)) (71)

0,6 g (1.5 mmol) $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$ und 0,2 g (0,75 mmol) 61 werden in 10 ml THF 5 h lang auf 70°C erhitzt. Nach dem Abkühlen werden 30 ml H_2O zugesetzt und filtriert. Anschließend wird mit 0,6 g (1.5 mmol) AsPh_4Cl das Produkt ausgefällt. Das Endprodukt kann aus Methanol umkristallisiert werden. Die Trocknung erfolgt i. Hochvak. bei 50°C . Ausbeute ca. 55%.

5.4. Darstellung der kationischen "Tetrathiolen"-Komplexe 72a-c

Es werden jeweils 2 mmol $(\text{PPh}_3)_2\text{MCl}_2$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$) und 1 mmol $\text{K}_2\text{C}_4\text{S}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in 10 ml THF 2 Tage bei 20°C gerührt. Nach Filtration wird mit Wasser und THF gewaschen und i. Hochvak. bei 40°C getrocknet. Die schwarzen (Ni), rotbraunen (Pd) bzw. braunen (Pt) Produkte zeigen keine exakten Elementaranalysen.

Tab. 29. Analytische Daten und Farben der "Tetrathiolen"-Komplexe

Verbindung	Summenformel (Molmasse)	Analysen (gef. (ber.))			Farbe
		C	H	S	
<u>63</u>	$C_{12}S_4O_8Mn_2$ (510.2)	28.36 (28.24)		23.87 (25.13)	rot
<u>64</u>	$C_8S_4O_4Rh_2$ (494.1)	18.85 (19.44)			schwarz- braun
<u>65a</u>	$C_{20}H_{24}S_4Rh_2$ (598.4)	40.31 (40.13)	4.38 (4.04)	20.63 (21.42)	rot- braun
<u>65b</u>	$C_{20}H_{24}S_4Ir_2$ (777)	30.06 (30.91)	3.29 (3.11)		braun
<u>66</u>	$C_{76}H_{60}S_4P_4Rh_2$ (1431.2)	63.49 (63.77)	4.38 (4.22)		violett
<u>67</u>	$C_{30}H_{26}S_4P_2Au_2$ (970.7)	37.73 (37.12)	2.83 (2.70)		orange
<u>68</u>	$C_8H_{12}S_4Au_2^a)$ (630.3)	15.26 (15.24)	1.90 (1.91)	20.00 (20.34)	rot
<u>69a</u>	$C_{60}H_{40}S_4O_8As_2Cr_2$ (1271)		b)		violett
<u>69b</u>	$C_{60}H_{40}S_4O_8As_2Mo_2$ (1358.9)	52.57 (53.03)	3.40 (2.97)		violett
<u>69c</u>	$C_{60}H_{40}S_4O_8As_2W_2$ (1534.6)	46.93 (46.87)	2.74 (2.62)		violett
<u>70</u>	$C_{67}H_{40}S_4O_{15}As_2W_3$ (1914.6)	42.10 (42.02)	2.78 (2.10)		violett
<u>71</u>	$C_{58}H_{40}S_4O_6Br_2As_2Re_2$ (1641.4)	41.87 (42.44)	2.41 (2.45)		rot

a) Au gef. 64.0, ber. 62.49. b) Wegen der hohen Sauerstoffempfindlichkeit keine befriedigenden Analysenwerte.

5.5. Darstellung der oligomeren bzw. polymeren "Tetrathiolen"-Komplexe

a) Darstellung von "NiC₄S₄" (75a)

Eine Lösung von 238 mg (1 mmol) NiCl₂·6 H₂O in 20 ml Wasser wird mit 272 mg (1 mmol) K₂C₄S₄·H₂O versetzt. Augenblicklich fällt ein dunkelroter Niederschlag aus und nach wenigen Minuten beginnt die Oberfläche der wässrigen Suspension wie eine blanke Metalloberfläche zu glänzen. Nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur wird der schlecht zu filtrierende Niederschlag abfiltriert, mehrmals mit Wasser gewaschen und i. Hochvak. bei 50°C getrocknet. Nach dem Trocknen erhält man die grauschwarze, schuppige, metallisch glänzende Verbindung in nahezu quantitativer Ausbeute.

Ni ₂₅ (C ₄ S ₄) ₂₆ K ₂ ·8 H ₂ O	Ber. C 19.91	H 0.26	S 53.15	K 1.24
	Gef. C 20.75	H 0.41	S 52.03	K 1.18
	Ber. Ni 23.39	O 2.04	Cl -	
	Gef. Ni 23.2	O 1.78	Cl 0.20	

b) Darstellung von "PdC₄S₄" (75b)

α) Zur Synthese von 75b(K-Salz) werden je 1 mmol Na₂PdCl₄ und K₂C₄S₄·H₂O wie unter a) angegeben umgesetzt; Ausbeute nahezu quantitativ.

Pd ₁₀ (C ₄ S ₄) ₉ Cl ₄ K ₂	Ber. C 15.06	S 40.21	H -
	Gef. C 15.92	S 38.87	H 0.79

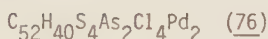
β) Je 1 mmol (PhCN)₂PdCl₂ und C₄S₄(AsPh₄)₂ werden in 15 ml CH₂Cl₂ 15 h lang bei 20°C gerührt. Der ausgefallene dunkle Niederschlag wird

abfiltriert, mit Methylenchlorid gewaschen und i. Hochvak. getrocknet (Ausbeute: 700 mg 75b(AsPh₄-Salz)). Aus dem Filtrat kristallisiert nach Zusatz von 40 ml Petroläther eine geringe Menge von roten Kristallen aus; Ausbeute an 76: 100 mg.



Ber. C 28.34 H 1.13 S 32.43 As 4.21 Cl 3.98 Pd 29.89

Gef. C 29.14 H 1.36 S 30.80 As 4.17 Cl 3.94 Pd 30.8



Ber. C 48.13 H 3.10

Gef. C 47.11 H 3.57

c) Darstellung von "PtC₄S₄"

α) Je 1 mmol von K₂PtCl₄ und K₂C₄S₄•H₂O werden in 20 ml H₂O wie unter a) angegeben umgesetzt. Nach Aufarbeitung erhält man ca. 300 mg schwarzgrünes 75c(K-Salz).

Gef. C 10.57 H 0.82

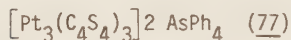
β) Je 1 mmol von (PhCN)₂PtCl₂ und K₂C₄S₄•H₂O werden in 20 ml THF 5 h am Rückfluß gekocht. Die ausgefallene schwarzgrüne Verbindung wird abfiltriert und mit CH₂Cl₂, H₂O und THF gewaschen. Ausbeute ca. 300 mg 75c(K-Salz).

Gef. C 14.91 H 0.64

γ) Je 1 mmol von $(\text{PhCN})_2\text{PtCl}_2$ und $\text{C}_4\text{S}_4(\text{AsPh}_4)_2$ werden in 15 ml nicht getrocknetem Methylenchlorid 8 h am Rückfluß erhitzt. Nach Filtration und mehrmaligem Waschen mit Methylenchlorid wird i. Hochvak. getrocknet. Ausbeute 0.5 g 75c(AsPh₄-Salz).

Gef. C 31.45 H 2.10 S 26.59 O 0.79 As 4.50 Cl 5.31 Pt 29.6

δ) Je 1 mmol von $(\text{PhCN})_2\text{PtCl}_2$ und $\text{C}_4\text{S}_4(\text{AsPh}_4)_2$ werden in 15 ml trockenem Methylenchlorid 5 h am Rückfluß gekocht. Nach Aufarbeitung wie vorstehend erhält man ca. 0.5 g 77.



Ber. C 38.31 H 2.14 S 20.45 As 7.96 Pt 30.95

Gef. C 37.51 H 2.10 S 20.11 As 8.47 Pt 32.6

d) Darstellung von $\text{Ag}_2\text{C}_4\text{S}_4$ (78a) und $\text{Au}_2\text{C}_4\text{S}_4$ (78b)

Zur Synthese werden 1 mmol $\text{K}_2\text{C}_4\text{S}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mit 2 mmol AgNO_3 bzw. $(\text{CH}_3)_2\text{S-AuCl}$ in 10 ml THF/EtOH (1 : 1) 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Filtration und mehrmaliges Waschen mit Wasser ergibt schwarze Verbindungen in quantitativer Ausbeute.

	$\text{Ag}_2\text{C}_4\text{S}_4$	$\text{Au}_2\text{C}_4\text{S}_4$
Ber.	C 12.25	C 8.43
Gef.	C 12.67	C 9.15

5.6. Hydrido-tris(triphenylphosphin)platin(II)-hydrogenquadrat-2 THF (79)

0.11 g (1 mmol) Quadratsäure und 1.24 g (1 mmol) $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ werden in 20 ml THF 3 h am Rückfluß gekocht. Mehrstündiges Stehen bei -15°C liefert weiße Kristalle, die abgesaugt und mit wenig kaltem THF und Diethylether gewaschen werden; Einengen der Mutterlauge führt zu weiterem Produkt. Die Kristalle werden bei 50°C i. Hochvak. getrocknet. Die Verbindung kann aus THF umkristallisiert werden. Aus der Mutterlauge wird nach Abziehen des Lösungsmittels und Extraktion mit Pentan Triphenylphosphin isoliert. Ausb. 1.05 g (85%), Zers. ab. 125°C .
Leitfähigkeit: $99 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1} \Omega^{-1}$ in Aceton.

$\text{C}_{66}\text{H}_{63}\text{O}_6\text{P}_3\text{Pt}$ (1240.2)	Ber. C 63.91 H 5.12
	Gef. C 63.71 H 4.83

Die Umsetzung von $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ mit d_2 -Quadratsäure erfolgt in gleicher Weise.

5.7. η^2 -Quadratsäure-bis(triphenylphosphin)platin(0) (80)

0.11 g (1 mmol) Quadratsäure und 0.75 g (1 mmol) $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$ werden in 10 ml THF bis zur Beendigung der Gasentwicklung (ca. 1 h) auf 50°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird filtriert und das Filtrat mit 10 ml Pentan überschichtet. Nach 10 h werden die weißen Kristalle abgesaugt, mit Diethylether gewaschen und i. Hochvak. bei 40°C getrocknet. Ausb. 0.62 g (74%), Schmp. 160°C .

$\text{C}_{40}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{P}_2\text{Pt}$ (833.7)	Ber. C 57.62 H 3.86
	Gef. C 57.14 H 4.10

5.8. Reaktion von 80 mit Natriumethylat

Rühren von 0.83 g (1 mmol) 80 mit 0.14 g (2 mmol) Natriumethylat in 10 ml THF bei Raumtemperatur führt zu einer orangeroten Lösung. Nach Filtration und Abkühlen lassen sich 0.2 g $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3$ isolieren und IR-spektroskopisch durch Vergleich mit einer authentischen Probe identifizieren.

5.9. Umsetzung von Natrium-quadratrat mit $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$

5-stündiges Rückflußkochen von 0.16 g (1 mmol) Natrium-quadratrat mit 0.75 g (1 mmol) $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$ in 20 ml THF führt zu einer intensiven Rotfärbung der THF-Lösung. Nach Entfernung des Quadratrats durch Filtration, erhält man aus der THF-Lösung durch Auskristallisieren bei -20°C rote Kristalle von $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)(\text{PPh}_2)]_3$.

5.10. 1.1-Bis(triphenylphosphin)-dihydroxy-1-platinacyclopentendion $\cdot 0.5 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (81)

a) 1.24 g (1 mmol) 79 werden in 5 ml Diglyme 2 h auf 130°C erhitzt; dabei erfolgt allmähliche Lösung und Abspaltung von ca. 20 ml Gas. Beim Abkühlen kristallisiert gelbes $(\text{PPh}_3)_3\text{Pt}(\text{CO})$ aus (Schmp. $100-120^\circ\text{C}$). Das Diglyme wird i. Hochvak. entfernt und der Rückstand mit 10 ml THF/Diethylether (1 : 2) verrührt, das gebildete kristalline Produkt abgesaugt und mit Diethylether mehrmals gewaschen. Lösen in CH_2Cl_2 und Überschieben mit Pentan führt zu zitronengelben Kristallen. Ausb. 0.26 g (30%), Schmp. $190-195^\circ\text{C}$ (Zers.).

$C_{40}H_{32}O_4P_2Pt \cdot 1/2 CH_2Cl_2$ (876.2)

Ber. C 55.51 H 3.79 P 7.07 O 7.30 Pt 22.26

Gef. C 55.13 H 3.67 P 6.69 O 7.39 Pt 21.48

b) 0.83 g (1 mmol) 80 werden in 5 ml Diglyme 30 min auf 130°C erhitzt. Die Reaktionslösung wird nach dem Abkühlen filtriert und wie unter a) angegeben, aufgearbeitet. Ausb. 0.52 g (59%).

c) 81 durch Alkoholyse von 83

Zur Reaktionslösung von 83 (1 mmol) werden 2 mmol Butanol gegeben und 1 h bei Raumtemperatur gerührt und die Lösung eingengt. Führt man die Umsetzung zu 83 in Benzol durch, dann kristallisiert 81 ohne Einengen aus. Die Reinigung erfolgt wie oben angegeben. Ausb. 0.78 g (80%).

5.11. Reaktion von 81 mit Natriumethylat

0.87 g (1 mmol) 81 werden in 5 ml THF suspendiert und eine Lösung von 2 mmol NaOEt in 2 ml Ethanol und 10 ml THF zugetropft. Augenblicklich erfolgt Orangefärbung und die Ausgangsverbindung geht allmählich in Lösung. Nach beendetem Zutropfen wird die orangerote Lösung auf 1/4 des Volumens eingengt; das dabei ausgefallene $Pt(PPh_3)_3$ wird abgesaugt und mit Diethylether gewaschen. Ausb. 0.22 g.

5.12. 1.1-Bis(triphenylphosphin)-bis(trimethylsiloxy)-1-platina-
cyclopentendion (83)

Zur Lösung von 0.75 g (1 mmol) $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$ in 10 ml THF werden 0.25 g (1 mmol) Quadratsäurebis(trimethylsilylester), gelöst in 10 ml THF, getropft. Man rührt 12 h bei Raumtemperatur und engt die Lösung auf 1/3 des Volumens ein und überschichtet mit Pentan. Nach 2 Tagen bei -15°C werden die ausgefallenen Kristalle abgesaugt und mit Pentan gewaschen. Gelbliche Kristalle, Ausb. 0.79 g (81%). Infolge der hohen Feuchtigkeitsempfindlichkeit wurden keine befriedigenden Analysenwerte erhalten.

D. Literaturverzeichnis

- 1) L.F.Lindoy, Coord. Chem. Rev. 4,41(1969).
- 2) E.Diemann, A.Müller, Coord. Chem. Rev. 10,79(1973).
- 3) M.Schmidt, Angew. Chem. 85,474(1973).
- 4) H.Vahrenkamp, Angew. Chem. 87,363(1975).
- 5) R.G.Pearson, J. Amer. Chem. Soc. 85,3533(1963).
- 6) H.Vahrenkamp, Angew. Chem. 90,403(1978).
- 7) W.O.Gillum, L.E.Mortenson, J.S.Chen, R.H.Holm, J. Amer. Chem. Soc. 99,584(1977).
- 8) J.Rawlings, V.K.Shah, J.R.Chisnell, W.J.Brill, R.Zimmermann, E.Münck, W.H.Orme-Johnson, J. Biol. Chem. 253,1001(1978).
- 9) E.P.Goodings, Chem. Soc. Rev. 5,95(1976).
- 10) J.S.Miller, A.J.Epstein, Progr. Inorg. Chem. 20,1(1976).
- 11) A.D.Yoffe, Chem. Soc. Rev. 5,51(1976).
- 12) R.L.Greene, G.B.Street, L.J.Suter, Phys. Rev. Lett. 34,577(1975).
- 13) K.W.Browall, L.V.Interrante, J. Coord. Chem. 3,27(1973).
- 14) Chemie in unserer Zeit 11,129(1977).
- 15) I.S.Butler und A.E.Fenster, J. Organomet. Chem. 66,161(1974); B.D. Dombek, R.J.Angelici, J. Amer. Chem. Soc. 98,4110(1976).
- 16) W.D.Bonds, J.A.Ibers, J. Amer. Chem. Soc. 94,3413(1972).
- 17) J.Chatt, D.M.P.Mingos, J. Chem. Soc.(A) 1970,1243.
- 18) H.Köpf, B.Block, M.Schmidt, Chem. Ber. 101,272(1968).
- 19) P.E.Jones, L.Katz, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1967,842.
- 20) G.Schmid, G.Ritter, Chem. Ber. 108,3008(1975).
- 21) G.Schmid, G.Ritter, Angew. Chem. 87,673(1975).
- 22) J.Chatt, J.R.Dilworth, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1974,508;
M.W.Bishop, J.Chatt, J.R.Dilworth, ibid. 1975,780.
- 23) T.J.Greenhough, B.W.S.Kolthammer, P.Legzdins, J.Trotter, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1978,1036.
- 24) S.Otsuka, T.Yoshida, A.Nakamura, Inorg. Chem. 7,1833(1968).
- 25) I.S.Butler, A.E.Fenster, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1970,933.
- 26) G.Winnewisser, Nachr. Chem. Tech. Lab. 26,413(1978).
- 27) T.J.Collins, W.R.Roper, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1977,901.

- 28) D.C.Dittmer, K.Takahashi, M.Jwanami, A.I.Tsai, P.L.Chang, B.B. Blidner, I.K.Stamos, J. Amer. Chem. Soc. 98,2795(1976).
- 29) U.Behrens, F.Edelmann, J. Organomet. Chem. 118,C 41(1976).
- 30) G.N.Schrauzer, H.Kisch, J. Amer. Chem. Soc. 95,2501(1973).
- 31) E.Lindner, K.W.Rodatz, J.P.Gumz, Chem. Ber. 111,125(1978).
- 32) D.Nebauer, J.Weiss, Z. Anorg. Allg. Chem. 303,28(1960);
U.Thewalt, Angew. Chem. 88,807(1976).
- 33) W.E.Lindsell, G.R.Faulds, J. Chem. Soc., Dalton 1975,40.
- 34) R.Meu, J.Kuyper, D.Stufkens, K.Vrieze, J. Organomet. Chem. 110,
219(1976).
- 35) J.C.Weis, W.Beck, J. Organomet. Chem. 44,325(1972).
- 36) D.Walther, C.Pfützenreuter, Z. Chem. 17,426(1977).
- 37) K.Wieghardt, U.Quilitzsch, B.Nuber, J.Weiss, Angew. Chem. 90,
381(1978).
- 38) H.W.Aldrin, A.van Tets, Acta Crystallogr. B 34,88(1978).
- 39) G.Klopman, K.Tsuda, J.B.Louis, R.E.Davis, Tetrahedron 26,4549(1970).
- 40) F.A.Davis, S.Divald, A.H.Confer, J. Chem. Soc., Chem. Commun.
1971,294.
- 41) L.M.Epshtein, A.N.Zhdanova, Y.A.Khazonova, M.S.Feldshtein,
L.A.Kazitsyna, Izv. Akad. Nauk SSR, Ser. Khim. 1974,87.
- 42) F.A.Davis, Int. J. Sulfur Chem. 8,71(1973).
- 43) G.Mikulaschek, Dissertation, Universität München 1961.
- 44) A.Michaelis, K.Luxembourg, Ber. 28,165(1895).
- 45) Ch.T.Lam, C.V.Senoff, J. Organomet. Chem. 57,207(1973);
L.F.Lindoy, Coord. Chem. Rev. 4,41(1969).
- 46) K.P.Wagner, R.W.Hess, P.M.Treichel, J.C.Calabrese, Inorg. Chem.
14,1121(1975).
- 47) R.Ugo, S.Cenini, M.F.Pilbrow, B.Deibl, G.Schneider, Inorg. Chim.
Acta 18,113(1976).
- 48) U.Wannagat, H.Kuckertz, Angew. Chem. 74,117(1962).
- 49) E.Kühle, "The Chemistry of the Sulfenic Acids", G.Thieme Verlag,
Stuttgart 1973.
- 50) D.N.Harpp, K.Steliou, T.H.Chan, J. Amer. Chem. Soc. 100,1222(1978).
- 51) W.Beck, M.Keubler, E.Leidl, U.Nagel, unveröffentlicht.

- 52) S.H.Mastin, Inorg. Chem. 13,1003(1974).
- 53) D.M.Roundhill, Inorg. Chem. 9,254(1970).
- 54) a) O.Exner, Coll. Czech. Chem. Commun. 28,3150(1963);
b) C.Brown, B.T.Grayson, R.F.Hudson, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1974,1007;
c) H.Dj-Farudian, R.R.Hudson, K.A.F.Record, ibid. 1976,503.
- 55) D.H.R.Barton, P.D.Magnus, S.I.Pennanen, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1974,1007.
- 56) G.Westphal, A.Klebsch, A.Weise, U.Sternberg, A.Otto, Z. Chem. 17,295(1977).
- 57) U.Belluco in "Organometallic and Coordination Chemistry of Platinum", Academic Press, London 1974; J.K.Stille, K.S.Y.Lau, J. Amer. Chem. Soc. 98,5841(1976).
- 58) K.T.Schorpp, Dissertation, Universität München 1972; P.H.Kreutzer, K.T.Schorpp, W.Beck, Z. Naturforsch. 30b,544(1975).
- 59) C.Brown, B.T.Grayson, R.F.Hudson, Tetrahedron Lett. 1970,4925.
- 60) E.Maslowsky, J. Organomet. Chem. 70,153(1974).
- 61) F.A.Davis, W.A.R.Slegeir, S.Evans, A.Schwartz, D.L.Goff, R.Palmer, J. Org. Chem. 16,2809(1973).
- 62) A.Pidcock, R.E.Richards, L.M.Venanzi, J. Chem. Soc.(A) 1966,1707.
- 63) H.Kessler, Angew. Chem. 82,237(1970).
- 64) B.J.Lindberg, Int. J. Sulfur Chem. C 7,33(1972).
- 65) B.Cetinkaya, M.F.Lappert, J.McMeeking, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1971,215; und dort zit. weitere Literatur.
- 66) E.Kühle, B.Anders, G.Zumach, Angew. Chem. 79,663(1967).
- 67) R.G.R.Bacon, R.S.Irwin, J.McC.Pollock, A.D.E.Pullin, J. Chem. Soc. 1958,764.
- 68) K.Öfele, Angew. Chem. 81,936(1969); R.J.Angelici, J. Amer. Chem. Soc. 95,7516(1973); M.Kubota, C.J.Curtis, Inorg. Chem. 13,2277(1974); B.Cetinkaya, M.F.Lappert, G.M.McLaughlin, K.Turner, J. Chem. Soc., Dalton 1974,1591; W.P.Fehlhammer, A.Mayr, B.Olgemöller, Angew. Chem. 87,290(1975).
- 69) A.Turco, C.Pecile, Nature 191,66(1961); J.Lewis, R.S.Nyholm, P.W.Smith, J. Chem. Soc. 1961,4590.
- 70) W.Beck, Organomet. Chem. Rev. A 7,159(1971).

- 71) S.B.Cole, J.Kleinberg, Inorg. Chim. Acta 10,157(1974).
- 72) W.Beck, K.Schmidtner, Chem. Ber. 100,3363(1967); M.Okunaka, G.Matsubayashi, T.Tanaka, Bull. Chem. Soc. Jap. 50,1070(1977).
- 73) K.R.Dixon, A.D.Rattray, Can. J. Chem. 49,3997(1971).
- 74) siehe F.A.Cotton, G.Wilkinson, "Anorganische Chemie", Verlag Chemie, Weinheim 1974; und dort zit. Lit.
- 75) R.B.King, K.N.Chen, Inorg. Chem. 16,1164(1977); G.P.Khare, R.J.Doedens, Inorg. Chem. 16,907(1977).
- 76) E.Schier, Dissertation, Universität München 1972.
- 77) W.Beck, E.Schier, Z. Naturforsch. 25b,221(1970).
- 78) a) J.Ch.Weis, W.Beck, Chem. Ber. 105,3203(1972); b) W.Beck, F.Götzfried, M.Riederer, Z. Anorg. Allg. Chem. 423,97(1976).
- 79) J.Elzinga, H.Hogeveen, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1977,705.
- 80) H.Alper, J. Org. Chem. 38,1417(1973).
- 81) U.Koelle, J. Organometal. Chem. 133,53(1977).
- 82) H.Alper, J.T.Edward, Can. J. Chem. 48,1543(1970).
- 83) K.Unverferth, C.Rüger, K.Schwetlick, J. f. prakt. Chemie 319, 841(1977).
- 84) S.Aime, G.Gervasio, L.Milone, R.Rossetti, P.L.Stanghellini, J. Chem. Soc., Dalton 1978,534.
- 85) A.Dondoni, G.Baro, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1975,761.
- 86) W.Beck, A.Mielert, E.Schier, Z. Naturforsch. 24b,936(1969); N.A.Genco, R.A.Partis, H.Alper, J. Org. Chem. 38,4365(1973).
- 87) M. Becke-Goehring, H.Jenne, Chem. Ber. 92,1149(1959).
- 88) J.Chatt, D.M.P.Mingos, J. Chem. Soc.(A) 1970,1243.
- 89) H.Bock, B.Solouki, P.Rosmus, R.Steudel, Angew. Chem. 85,987(1973); und dort zit. Lit.
- 90) siehe z.B. H.Bock, B.Solouki, P.Rosmus, Angew. Chemie 88,381(1976).
- 91) R.Mayer, S.Bleisch, G.Domschke, Z. Chem. 18,323(1978).
- 92) W.E.Lindsell, G.R.Faulds, J. Chem. Soc., Dalton 1975,40; und dort zit. Lit.
- 93) G.Opitz, Angew. Chem. 79,161(1967); B.Zwanenburg, J.Strating, Quaterly Rep. Sulfur Chem. 5,79(1970).
- 94) K.Nakasugi, K.Nishino, I.Murata, H.Ogoshi, Z.Yoshida, Angew. Chem. 89,904(1977); und dort zit. Lit.

- 95) A.Tangermann, B.Zwanenburg, Tetrahedron Letters 1977,259.
- 96) H.Bock, S.Mohmand, B.Solouki, P.Rosmus, E.Block, Angew. Chem. 88,380(1976).
- 97) R.E.Penn, R.J.Olsen, J. Molecular Spectroscopy 61,21(1976).
- 98) E.Block, R.E.Penn, R.J.Olsen, P.F.Sherwin, J. Amer. Chem. Soc. 98,1264(1976).
- 99) J.P.Snyder, J. Org. Chem. 38,3985(1973).
- 100) Th.W.Hummelink, J. Cryst. Mol. Struct. 4,87(1974).
- 101) A. Tangermann, B.Zwanenburg, J. Chem. Soc., Perkin II 1974,1413.
- 102) A.G.Schulz, R.H.Schlessinger, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1970,747.
- 103) B.Zwanenburg, L.Thijs, J.Strating, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 89,687(1970).
- 104) D.M.P.Mingos, Transition Met. Chem. 3,1(1978); und dort zit. Lit.
- 105) J.Kuyper, K.Vrieze, A.Oskam, J. Organomet. Chem. 46,C 25(1972);
R.Meij, D.J.Stufkens, K.Vrieze, J.Bode, H.Hijdenrijk, H. Schenk,
J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1977,739.
- 106) D.M.Blake, J.R.Reynolds, J. Organomet. Chem. 113,391(1976).
- 107) W.A.Sheppard, J.Diekmann, J. Amer. Chem. Soc. 86,1891(1964).
- 108) J.Strating, L.Thijs, B.Zwanenburg, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 83,631(1964).
- 109) I.Fleming, Chem. Ind. 1975,449; und dort zit. Lit.
- 110) M.van der Leij, P.A.T.W.Porskamp, B.H.M.Lammerink, B.Zwanenburg,
Tetrahedron Letters 1978,811.
- 111) J.J.Levison, S.D.Robinson, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1967,199.
- 112) B.Zwanenburg, C.G.Venier, P.A.T.W.Porskamp, M.van der Leij, Tetra-
hedron Lett. 1978,807.
- 113) H.Schmidbaur, Acc. Chem. Res. 8,62(1977).
- 114) R.R.Ryan, P.G.Eller, G.J.Kubas, Inorg. Chem. 15,797(1976).
- 115) P.G.Eller, R.R.Ryan, D.C.Moody, Inorg. Chem. 15,2442(1976).
- 116) a) J.Haase, M.Winnewisser, Z. Naturforsch. 23a,61(1968);
b) R.D.Wilson, J.A.Ibers, Inorg. Chem. 17,2134(1978).
- 117) S.Otsuka, Y.Tatsano, M.Miki, T.Aoki, M.Matsumoto, H.Yoshioka,
K.Nakatsu, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1973,445; M.Angoletta,
P.L.Bellon, M.Manasero, M.Sansoni, J. Organomet. Chem. 81,C 40(1974).

- 118) R.Men, J.Kuyper, D.J.Stufkens, K.Vrieze, J. Organomet. Chem. 128,203(1977).
- 119) siehe z.B. A.J.Cheney, B.E.Mann, B.L.Shaw, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1971,431.
- 120) C.A.Tolman, W.C.Seidel, D.H.Gerlach, J. Amer. Chem. Soc. 94, 2669(1972).
- 121) D.C.Moody, R.R.Ryan, Inorg. Chem. 16,1052(1977).
- 122) R.Cramer, J. Amer. Chem. Soc. 86,217(1964); M.Herberhold, "Metal- π -Complexes", Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam 1974.
- 123) A.W.Verstuyft, J.H.Nelson, L.W.Cary, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 12,53(1976).
- 124) B.F.Bonini, L.Lunazzi, G.Maccagnani, G.Mazzanti, J. Chem. Soc., Perkin I 1973,2314.
- 125) J.F.King, T.Durst, J. Amer. Chem. Soc. 85,2676(1963).
- 126) L.M.Jackman, J.C.Trewella, J. Amer. Chem. Soc. 98,5712(1976); J.B.Stothers, C.T.Tan, N.K.Wilson, Org. Magn. Res. 9,408(1977).
- 127) Der Wert wurde mit der Korrelationsformel $\delta_{C=S} = 1.45 \delta_{C=O} - 46.5$ ppm nach H.O.Kalinowski, H.Kessler, Angew. Chem. 86,43(1974) berechnet.
- 128) M.H.Chisholm, H.C.Clark, L.E.Manzer, J.B.Stothers, J. Amer. Chem. Soc. 94,5087(1972).
- 129) A.Pidcock, R.E.Richards, L.M.Venanzi, J. Chem. Soc.(A) 1966,1707.
- 130) R.P.Hughes, J.Powell, J. Organometal. Chem. 60,427(1973).
- 131) T.Bundgaard, H.J.Jakobsen, Acta Chem. Scand. 26,2548(1972).
- 132) B.E.Mann, B.L.Shaw, R.E.Stainbank, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1972,151.
- 133) M.H.Chisholm, S.Godleski, Progr. Inorg. Chem. 20,299(1976).
- 134) a) A.Pidcock, R.E.Richards, L.M.Venanzi, J. Chem. Soc.(A) 1968,1970;
b) A.v.Zelewsky, Helv. Chim. Acta 51,803(1968);
c) R.R.Dean, J.C.Green, J. Chem. Soc.(A) 1968,3047;
d) H.J.Keller, H.H.Rupp, Z. Naturforsch. 26a,785(1971); H.H.Rupp ibid. 26a,1937(1971);

- e) D.W.W.Anderson, E.A.V.Ebsworth, D.W.H.Rankin, J. Chem. Soc., Dalton 1973,2370;
- f) W.McFarlane, J. Chem. Soc., Dalton 1974,324;
- g) S.J.Anderson, R.J.Goodfellow, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1975,443;
- h) J.D.Kennedy, W.McFarlane, R.J.Puddephatt, P.J.Thompson, J. Chem. Soc., Dalton 1976,874;
- i) P.L.Goggin, R.J.Goodfellow, S.R.Haddock, B.F.Taylor, J. Chem. Soc., Dalton 1976,459;
- j) W.Freeman, P.S.Pregosin, S.N.Sze, L.M.Venanzi, J. Magn. Res. 22,473(1976);
- k) J.J.Pesek, W.R.Mason, J. Magn. Res. 25,519(1977);
- l) C.Brown, B.T.Heaton, P.Chini, A.Fumagalli, G.Longoni, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1977,309;
- m) P.S.Pregosin, L.M.Venanzi, Chemistry in Britain 14,276(1978);
- n) S.J.S.Kerrison, P.J.Sadler, J. Magn. Res. 31,321(1978).
- 135) E.R.Lippincott, F.E.Welsh, Spectrochim. Acta 17,123(1961).
- 136) P.W.Schenk, R.Steudel, Angew. Chem. 77,437(1965).
- 137) G.Kresze, A.Maschka, Chem. Ber. 94,450(1961).
- 138) T.A.George, D.D.Watkins, Jr., Inorg. Chem. 12,398(1973); S.J.Markham, Y.L.Chung, G.D.Branum, D.M.Blake, J. Organometal. Chem. 107,121(1976).
- 139) L.Carlsen, Chemistry and Industry 1978,733.
- 140) J.J.Levison, S.D.Robinson, J. Chem. Soc., Dalton 1972,2013.
- 141) E.Block, R.E.Penn, R.J.Olsen, P.F.Sherwin, J. Amer. Chem. Soc. 98,1264(1976).
- 142) H.Alper, J. Organometal. Chem. 84,347(1975).
- 143) H.Alper in "New Applications of Organometallic Reagents in Organic Synthesis" (D.Seyferth), Elsevier, Amsterdam 1976, Bd. 1, S. 314.
- 144) I.P.Lorenz, Chemiedozententagung, Berlin 1978, Darmstadt 1979.
- 145) W.E.Truce, J.R.Norell, J. Amer. Chem. Soc. 85,3231(1963); S. Schüring, Diplomarbeit, Universität Tübingen 1963.
- 146) R.Langedries, F.C.DeSchryver, P.de Mayo, R.A.Marty, J.Schutyser, J. Amer. Chem. Soc. 96,2964(1974); und dort zit. Lit.

- 147) J.S.Grossert, M.M.Bharadwaj, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1974,144.
- 148) J.P.Snyder, J. Org. Chem. 38,3965(1973); L.Carlsen, J.P.Snyder, J. Org. Chem. 43,2216(1978).
- 149) M.Keubler, Dissertation, Universität München 1975; L.Malatesta, S.Cenini in "Zerovalent Compounds of Metals", Academic Press, London 1974, S. 106.
- 150) G.Opitz, D.Bücher, Tetrahedron Lett. 43,5263(1966).
- 151) M.Keubler, persönliche Mitteilung.
- 152) J.E.McCaskie, P.L.Chang, Th.R.Nelson, D.C.Dittmer, J. Org. Chem. 38,3963(1973).
- 153) I.P.Lorenz, R.Grießhammer, Z. Naturforsch. 31b,888(1976).
- 154) I.P.Lorenz, Angew. Chem. 90,292(1978).
- 155) J.F.King, Acc. Chem. Res. 8,10(1975); J.F.King, E.A.Luinstra, D.R.K.Harding, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1972,1313; und dort zit. Lit.
- 156) H.Meier, K.-P.Zeller, Angew. Chem. 87,52(1975); C.Wentrup, Top. Curr. Chem. 62,173(1976); R.Breslow, Acc. Chem. Res. 6,393(1973).
- 157) A.Krantz, J.Laureni, J. Amer. Chem. Soc. 96,6768(1974); F.M. Benitez, J.R.Grunwell, Tetrahedron Lett. 1977,3413.
- 158) A.Krantz, J.Laureni, J. Amer. Chem. Soc. 99,4842(1977).
- 159) H.Brix, Dissertation, Universität München 1977.
- 160) L.A.Carpino, H.W.Chen, J. Amer. Chem. Soc. 93,785(1971).
- 161) L.A.Carpino, L.V.McAdam III, R.H.Rynbrandt, J.W. Sprewak, J. Amer. Chem. Soc. 93,476(1971).
- 162) J.P.Visser, C.G.Leliveld, D.N.Reinhoudt, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1972,178.
- 163) a) G.Capozzi, V.Lucchini, G.Modena, P.Scrimin, Tetrahedron Lett. 1977,911;
b) R.Destro, T.Pilati, M.Simonetta, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1977,576;
c) I.C.Csizmadia, F.Bernardi, V.Lucchini, G.Modena, J. Chem. Soc., Perkin II 1977,542.
- 164) G.H.Schmid in "Topics in Sulfur Chemistry" (A.Senning), Bd. 3, Thieme-Verlag, Stuttgart 1977.

- 165) J.P.Visser, A.J.Schipperijn, J.Lukas, D.Bright, J.J.DeBoer, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1971,1266.
- 166) a) C.A.Stein, H. Taube, J. Amer. Chem. Soc. 100,336(1978);
b) R.D.Adams, D.F.Chodosh, J. Amer. Chem. Soc. 100,812(1978).
- 167) R.Havlin, G.R.Knox, Z. Naturforsch. 21b,1108(1966); W.Ehrl, H.Vahrenkamp, Chem. Ber. 105,1471(1972).
- 168) P.M.Treichel, G.R.Wilkes, Inorg. Chem. 5,1182(1966).
- 169) P.M.Treichel, J.H.Morris, F.G.A.Stone, J. Chem. Soc. 1963,720.
- 170) L.Malatesta, M.Angoletta, J. Chem. Soc. 1957,1186.
- 171) A.Schmidpeter, H.Brecht, Z. Naturforsch. 24b,179(1969).
- 172) vergl. z.B. K.Suzuki, M.Sakurai, Inorg. Chim. Acta 20,L 13(1976).
- 173) K.W.Jennette, J.T.Gill, J.A.Sadownik, S.J.Lippard, J. Amer. Chem. Soc. 98,6159(1976).
- 174) W.Beck, W.Danzer, G.Thiel, Angew. Chem. 85,625(1973).
- 175) D.N.Reinhoudt, C.G.Kouwenhoven, J.P.Visser, J. Organometal. Chem. 57,403(1973).
- 176) R.West, J.Niu in "Nonbenzenoid Aromatics" (J.P.Snyder), Academic Press, New York 1969.
- 177) D.Eggerding, R.West, J. Amer. Chem. Soc. 98,3641(1976);
M.A.Pericás, F.Serratosa, Tetrahedron Lett. 1977,4437.
- 178) S.Cohen, J.R.Lacher, J.D.Park, J. Amer. Chem. Soc. 81,3480(1959).
- 179) L.Gmelin, Ann. Phys. Chem. 4,31(1825); H.Bauer, Naturwissenschaften 65,487(1978).
- 180) J.F.Heller, Justus Liebigs Ann. Chem. 24,1(1837).
- 181) Zum Begriff "Pseudooxokohlenstoffe" siehe A.J.Fatiadi, J. Amer. Chem. Soc. 100,2586(1978).
- 182) T.Fukunaga, J. Amer. Chem. Soc. 98,610(1976); U.S.Patent 3 963 769(1976); Chem. Abstr. 86,55052(1977).
- 183) A.H.Schmidt, W.Ried, P.Pustoslemsek, Chem.-Ztg. 101,154(1977).
- 184) C.Coucovanis, F.J.Hollander, R.West, D.Eggerding, J. Amer. Chem. Soc. 96,3006(1974); D.Eggerding, R.West, J. Org. Chem. 41,3904(1976).
- 185) G.Seitz, K.Mann, R.Schmiedel, R.Matusch, Chem. Ber. 112,990(1979).

- 186) R.Allmann, T.Debaerdemaeker, K.Mann, R.Matusch, R.Schmiedel, G.Seitz, Chem. Ber. 109,2208(1976).
- 187) S.Hünig, H.Pütter, Angew. Chem. 85,143(1973); S.Hünig, H.Pütter, Chem. Ber. 110,2532(1977).
- 188) B.Lunelli, C.Corvaja, G.Farna, Trans. Faraday Soc. 67,1951(1971).
- 189) G.Seitz, K.Mann, R.Matusch, Arch. Pharm. (Weinheim) 308,792(1975); R.F.X.Williams, Phosphorus and Sulfur 2,141(1976).
- 190) B.-K.Teo, F.Wudl, J.H.Marshall, A.Kruger, J. Amer. Chem. Soc. 99,2349(1977); B.K.Teo, F.Wudl, J.J.Hauser, A.Kruger, J. Amer. Chem. Soc. 99,4862(1977).
- 191) H.B.Gray, Trans. Met. Chem. 1,239(1965); J.A.McCleverty, Progr. Inorg. Chem. 10,49(1968); G.N.Schrauzer, Trans. Met. Chem. 4, 299(1968).
- 192) R.Eisenberg, Progr. Inorg. Chem. 12,295(1970).
- 193) D.Coucouvani, Progr. Inorg. Chem. 11,233(1970).
- 194) M.R.Churchill, J.Wormald, Inorg. Chem. 10,1778(1971); M.R.Churchill, J.Cooke, J.P.Fennessey, J.Wormald, Inorg. Chem. 10,1031(1971).
- 195) J.J.Mayerle, S.E.Denmark, B.V.De Pamphilis, J.A.Ibers, R.H.Holm, J. Amer. Chem. Soc. 97,1032(1975).
- 196) K.D.Watenpugh, L.D.Sieker, J.R.Herriot, L.H.Jensen, Acta Cryst., Sect. B, 29,943(1973).
- 197) D.Coucouvani, D.G.Holah, F.J.Hollander, Inorg. Chem. 14,2657 (1975).
- 198) D.Coucouvani, D.Sevenson, N.C.Baenziger, D.G.Holah, A.Kostikas, A.Simopoulos, V.Petrouleas, J. Amer. Chem. Soc. 98,5721(1976).
- 199) F.J.Hollander, D.Coucouvani, J. Amer. Chem. Soc. 96,5646(1974).
- 200) a) M.Habenschuss, B.C.Gerstein, J. Chem. Phys. 61,852(1974);
b) J.A.C.van Ooijen, J.Reedijk, Abstracts of Papers, XVIII.
International Conference on Coordination Chemistry, Prag
(Sept. 1978), S. 95.
c) A.Weiß, E.Riegler, persönliche Mitteilung.
- 201) W.M.Mcintyre, M.S.Werkema, J. Chem. Phys. 40,3563(1964).
- 202) G.L.Glenn, J.V.Silverton, J.L.Hoard, Inorg. Chem. 2,250(1963).

- 203) a) G.J.Long, Inorg. Chem. 17,2702(1978); b) J.T.Wroblewski, D.B.Brown, Inorg. Chem. 17,2959(1978).
- 204) U.Nagel, persönliche Mitteilung.
- 205) S.W.Kaiser, R.B.Saillant, W.M.Butler, P.G.Rasmussen, Inorg. Chem. 15,2687(1976).
- 206) B.-K.Teo, P.A.Snyder-Robinson, Inorg. Chem. 17,3489(1978).
- 207) J.C.Huffman, R.S.Roth, A.R.Siedle, J. Amer. Chem. Soc. 98,4340 (1976).
- 208) E.V.Patton, R.West, J. Phys. Chem. 77,2652(1973).
- 209) Untersuchungen in dieser Richtung wurden von S.Hünig und H.Pütter (Chem. Ber. 110,2532(1977)) unternommen.
- 210) Zur Bildung von Charge-transfer-Komplexen mit Tetrathiafulvalen siehe M.Narita, Ch.U.Pittmann, Jr., Synthesis 1976, 489.
- 211) J.C.Calabrese, L.F.Dahl, P.Chini, G.Longoni, S.Martinengo, J. Amer. Chem. Soc. 96,2614(1974).
- 212) J.P.Ferraris, D.O.Cowan, V.Walatka, J.H.Perlstein, J. Amer. Chem. Soc. 95,948(1973).
- 213) Die Messungen wurden durchgeführt von Dr. A.Lerf, Institut für Tieftemperaturforschung, Garching.
- 214) Durchgeführt von A.Se bald im Rahmen des Physikalisch-chemischen Fortgeschrittenenpraktikums.
- 215) R.West, H.Y.Niu, J. Amer. Chem. Soc. 85,2589(1963).
- 216) P.H.Tedesco, H.F.Walton, Inorg. Chem. 8,932(1969); E.Orebaugh, G.R.Choppin, J. Coord. Chem. 5,123(1976); D.Alexanderson, N.Vannerberg, Acta Chem. Scand., Ser. A, 28,423(1974); H.U. Schwering, H.Olapinski, E.Jungk, J.Weidlein, J. Organometal. Chem. 76,315(1974); C.Santini-Scampucci, G.Wilkinson, J. Chem. Soc., Dalton 1976,807; R.A.Bailey, W.N.Mills, W.J.Tangredi, J. Inorg. Nucl. Chem. 33,2387(1971).
- 217) B.C.Gerstein, M.Habenschuss, J. Appl. Phys. 43,5155(1972); S.M.Condren, H.O.McDonald, Inorg. Chem. 12,57(1973); T.R.Felt-house, E.J.Laskowski, D.N.Hendrickson, Inorg. Chem. 16,1077 (1977).

- 218) R.Tsuchiya, A.Uehara, M.Sakui, E.Kyuno, Chem. Lett. 1974,1511.
- 219) R.E.Stevens, Am. Lab. 7,57(1975); Microscope 22,163(1974).
- 220) L.M.Schwartz, L.O.Howard, J. Phys. Chem. 75,1798(1971).
- 221) E.L.Mutttert in "Transition Metal Hydrides", Marcel Dekker Inc., New York 1971.
- 222) Vergl. I.V.Gavrilova, M.I.Gel'fman, N.V.Ivannikova, V.V. Razumovskii, Russ. J. Inorg. Chem. 16,596(1971).
- 223) G.Fodor, G.Allen, A.K.Bose, P.R.Srinivasan, Abstracts, 168th National Meeting of the American Chemical Society, Atlantic City, N.Y. 1974.
- 224) D.P.C.Thackeray, R.Shirley, J. Cryst. Mol. Struct. 2,159(1972); D.Semmingsen, Acta Chem. Scand., Ser. A, 30,808(1976); NMR-Untersuchungen zum Vorliegen einer Prototropie in $\text{KHC}_4\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{LiHC}_4\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ existieren unseres Wissens bisher nicht.
- 225) M.Ito, R.West, J. Amer. Chem. Soc. 85,2580(1963).
- 226) D.Semmingsen, Acta Chem. Scand. 27,3961(1973).
- 227) Y.Wang, G.D.Stucky, J.M.Williams, J. Chem. Soc., Perkin II 1974,35.
- 228) E.R.Hamner, R.D.W.Kemmitt, M.A.R.Smith, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1974,841.
- 229) D.R.Russell, P.A.Tucker, J. Chem. Soc., Dalton 1976,2181.
- 230) a) G.A.Olah, G.D.Mateescu, J. Amer. Chem. Soc. 92,1430(1970);
b) H.E.Sprenger, W.Ziegenbein, Angew. Chem. 80,541(1968).
- 231) F.G.Baglin, C.B.Rose, Spectrochim. Acta, Sect. A, 26,2293(1970).
- 232) R.Ugo, S.Cenini, M.F.Pilbrow, B.Deibl, G.Schneider, Inorg. Chim. Acta 18,113(1976).
- 233) P.Chini, G.Longoni, J. Chem. Soc. A 1970,1542.
- 234) M.T.Reetz, G.Neumeier, M.Kaschube, Tetrahedron Lett. 1975,1295.
- 235) E.R.Hamner, R.D.W.Kemmitt, M.A.R.Smith, J. Chem. Soc., Dalton 1977,261.
- 236) S.Cohen, S.G.Cohen, J. Amer. Chem. Soc. 88,1533(1966).
- 237) H.Knorr, W.Ried, Synthesis 1978,649.
- 238) W.Bunge in Houben-Weyl-Müller: Methoden der Organischen Chemie, Bd. 1/2, S. 765, G.Thieme-Verlag, Stuttgart 1959; "Organikum", 10. Aufl., S. 701, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1971; "Trocknen im Labor" (Broschüre aus der Reihe "Reagenzien" der Firma E.Merck, Darmstadt).

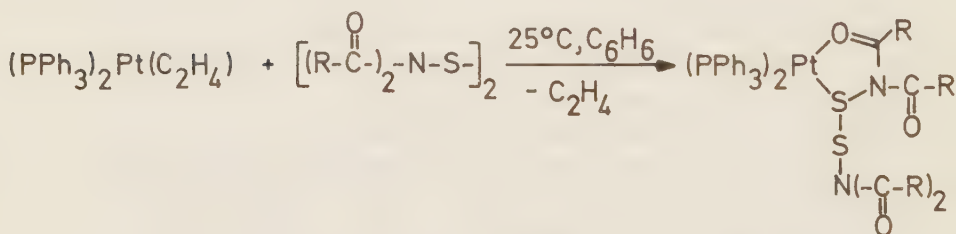
- 239) C.D.Cook, G.S.Jauhal, J. Amer. Chem. Soc. 90,1464(1968).
240) Inorg. Synth. XIII,121(1972).
241) L.Malatesta, C.Cariello, J. Chem. Soc. 1958,2323.
242) a) F.A.Cotton, O.D.Fant, D.M.L.Goodgame, J. Amer. Chem. Soc. 83,344(1961).
b) F.G.Mann, D.Purdie, J. Chem. Soc. 1935,1549.
243) J.Chatt, B.L.Shaw, J. Chem. Soc. 1966,1437.
244) a) Inorg. Synth. XVII,104(1977).
b) C.E.Coffey, J. Inorg. Nucl. Chem. 25,179(1963).
245) a) E.W.Abel, G.Wilkinson, J. Chem. Soc. 1959,1501.
b) H.D.Kaes, R.Bau, D.Hendrickson, J.M.Smith, J. Amer. Chem. Soc. 89,2844(1967).
246) Inorg. Synth. XV,17(1974).
247) Inorg. Synth. XV,18(1974).
248) D.R.Williamson, M.C.Baird, J. Inorg. Nucl. Chem. 34,3393(1972).
249) F.H.Brain, Ch.S.Gibson, J. Chem. Soc. 1935,1549.
250) DBP 1 101 407 (1957); C.A. 56,12805(1962).
251) Ch.Grundmann in "The Chemistry of the Cyano Group"(Z.Rappoport), Interscience, N.Y. 1970, S. 791.
252) H.G.Biedermann, K.E.Schwarz, K.Wichmann, Z. Naturforsch. 25b,889(1970).

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden Übergangsmetallverbindungen mit ausgewählten schwefelorganischen Liganden und deren Oxoanalogen untersucht. Ihr Bindungs- und Reaktionsverhalten wird diskutiert.

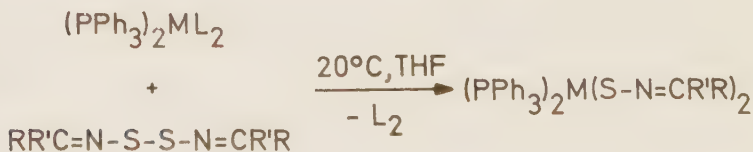
1. Die oxidative Addition von Diaminodisulfanen, $R_2NS-SNR_2$, an d^{10} -Metallkomplexe wird untersucht.

a) N.N'.N'.N'-Tetrakis(acyl)diaminodisulfane liefern mit $(PPh_3)_2Pt(C_2H_4)$ 1:1-Addukte ohne Spaltung der S-S-Bindung:



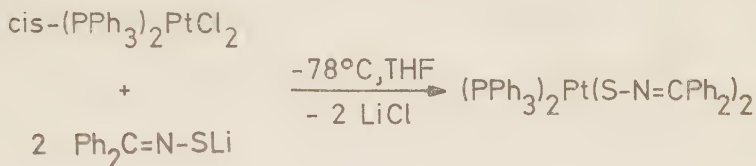
Bis(phthalimido)disulfan wird von $Pd(PPh_3)_4$ zum trans-Bis(phthalimido)bis(triphenylphosphin)-palladium(II) entschwefelt.

b) Thiooximato-Komplexe entstehen bei der oxidativen Addition von Bis(alkylidenamino)disulfanen an $Pd(PPh_3)_4$ und $(PPh_3)_2Pt(C_2H_4)$:

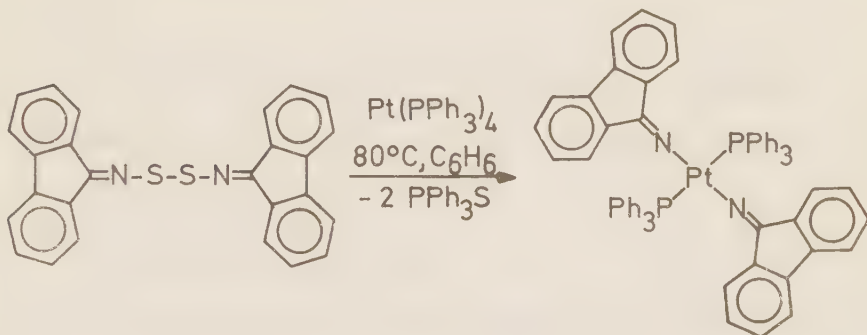


Auf Grund von IR- und ^{31}P -NMR-Untersuchungen besitzen die Pd-Verbindungen trans-Struktur, wogegen die Pt-Komplexe cis-konfiguriert

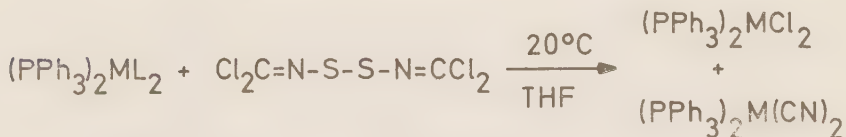
sind. Auch durch Metathesis Chlorid-Thiooximat ist ein Zugang zu den Thiooximat-Komplexen möglich:



Bei erhöhter Temperatur führt die Umsetzung von Bis(fluoren-9-ylidenamino)-disulfan mit $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ unter Entschwefelung und Bildung von Triphenylphosphinsulfid zum trans-Bis(imido)-Komplex:

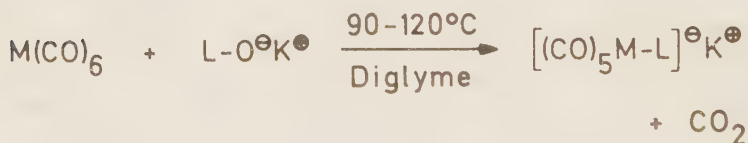


c) Die oxidative Drei-Fragment-Addition und reduktive Spaltung der S-S-Bindung von Bis(dichlormethylenamino)-disulfan mit $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ und $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$ führt unter gleichzeitiger Entschwefelung



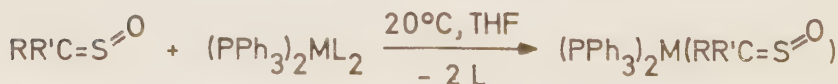
zu den entsprechenden Halogeno- und Cyano-Komplexen. Bei -78°C wird die Spaltung der N-S-Bindung unterbunden; eine Isomerisierung des entstandenen Thiofulminats zum Thiocyanat kann in den nur unrein erhaltenen Komplexen nicht zweifelsfrei ausgeschlossen werden.

2. Hydroxylaminanionen werden von Metallcarbonylen deoxygeniert. So setzen sich die Anionen von N-Hydroxy-succinimid, -phthalimid und von 1-Hydroxy-1H-benztriazol mit den Metallhexacarbonylen von Cr, Mo und W, sowie mit $\text{cp}(\text{CO})_3\text{WCl}$ unter Deoxygenierung der N-O-Bindung zu den Imidokomplexen $[(\text{CO})_5\text{ML}]\text{K}$ bzw. $\text{cp}(\text{CO})_3\text{WL}$ um (L = Anion von Succinimid, Phthalimid, Benztriazol).

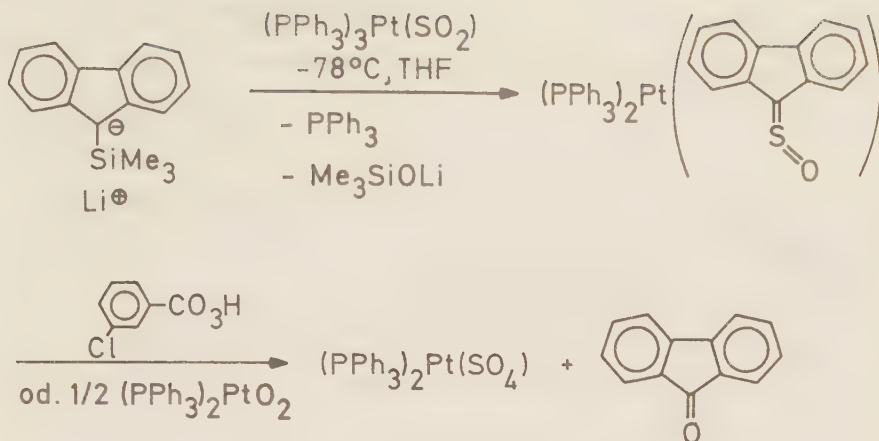


Für den Mechanismus der Deoxygenierung ist ein Angriff des nucleophilen Sauerstoffs am C-Atom einer Carbonylgruppe anzunehmen.

3. Die Komplexierung von Sulfinen gelingt an koordinativ ungesättigten Pd(0)- und Pt(0)-Verbindungen.

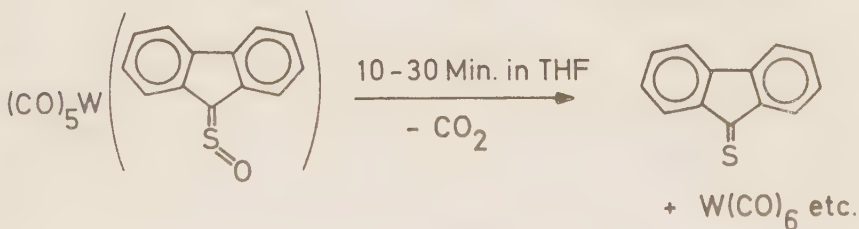


Ausgehend von 9-Trimethylsilyl-fluorenlithium und $(\text{PPh}_3)_3\text{Pt}(\text{SO}_2)$ erhält man durch Sulfin synthese am Metall einen Fluorenylidensulfin-Komplex:



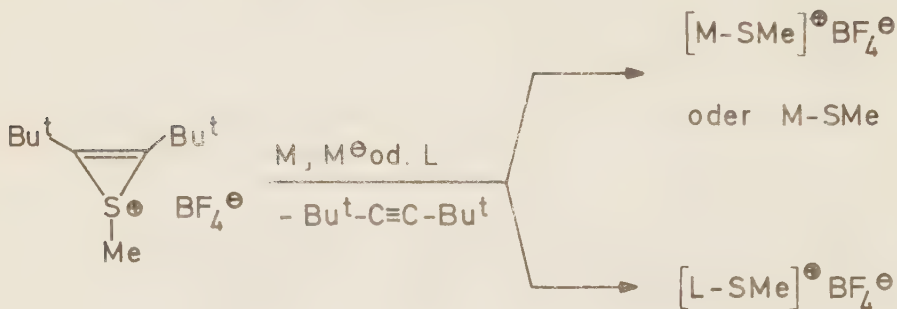
Nach den IR- und NMR(^1H , ^{31}P , ^{13}C , ^{195}Pt)-Spektren liegt in den Sulfinkomplexen eine olefinanalogue Koordination über die C=S-Doppelbindung vor. Oxidation der Sulfinkomplexe mit m-Chlor-perbenzoesäure bzw. $(\text{PPh}_3)_2\text{PtO}_2$ führt nicht zu Sulfenkomplexen, sondern liefert den Sulfatokomplex $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{SO}_4)$.

Eine reduktive O-Abspaltung zum Thiofluorenon erfolgt bei der Zersetzung des Pentacarbonylwolfram-fluorenylidensulfin-Komplexes:

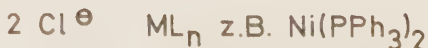
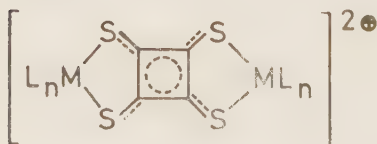
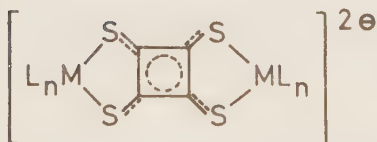
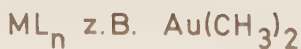
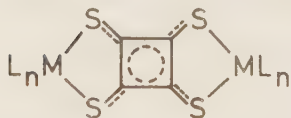


4. Das 1-Methyl-2.3-di-t-butyl-thiirenium-tetrafluoroborat reagiert mit Übergangsmetallkomplexen unter Ringspaltung. Dabei wird der elektro-

phile Schwefel nucleophil entweder vom Metall oder von einem Liganden (PPh_3) unter Austritt von Di-*t*-butyl-acetylen angegriffen:



5. Das Dianion der Tetrathioquadratsäure, $\text{C}_4\text{S}_4^{2-}$, bildet mit zahlreichen Übergangsmetallen "Tetrathiolen"-Komplexe mit dem $\text{C}_4\text{S}_4^{2-}$ als vierzähningem anionischen Brückenliganden:



Das $[(CH_3)_2Au]_2C_4S_4$ läßt sich voltammetrisch in zwei Stufen irreversibel reduzieren. Das $C_4S_4^{2-}$ kann im Gegensatz zum $C_4O_4^{2-}$ polarographisch in zwei Einelektronenschritten zum Tetraanion $C_4S_4^{4-}$ reduziert werden.

Die Umsetzung wässriger Lösungen von $NiCl_2$ oder Na_2PdCl_4 mit $K_2C_4S_4$ liefert Verbindungen der Zusammensetzungen $Ni_{25}(C_4S_4)_{26}K_2 \cdot x H_2O$ und $Pd_{10}(C_4S_4)_9Cl_4K_2 \cdot x H_2O$. Die Zusammensetzung dieser metallisch glänzenden Verbindungen steht im Einklang mit einer Kettenstruktur. Diese oligomeren bzw. polymeren Metallkomplexe zeigen halbleitende Eigenschaften (ebenso die Produkte mit K_2PtCl_4 und $(PhCN)_2PtCl_2$).

6. Quadratsäure zeigt gegenüber $Pt(0)$ -Verbindungen drei Reaktionsmöglichkeiten: Der Säurecharakter der Quadratsäure kommt bei der Bildung des kationischen Hydridokomplexes $[HPt(PPh_3)_3]^+[HC_4O_4]^-$ aus $Pt(PPh_3)_4$ zum Ausdruck; mit $(PPh_3)_2Pt(C_2H_4)$ entsteht dagegen ein Olefinkomplex. Erhitzen des Hydrido- bzw. des Olefinkomplexes auf $130^\circ C$ liefert unter Öffnung des Vierrings das Dihydroxyplatina-cyclopentendion, dessen Struktur durch oxidative Addition von Quadratsäure-bis(trimethylsilylester) an $Pt(0)$ zum zweifach silylierten Dihydroxyplatinacyclopentendion und anschließende Alkoholyse des Fünfringes zum Dihydroxyplatinacyclopentendion bewiesen wurde.

Lebenslauf

Franz Götzfried, geb. am 21.2.1948

Geburtsort: Babenhausen

Eltern: Xaver Götzfried, Gast- und Landwirt
Juliana Götzfried, geb. Bergmeier

Ausbildung und Tätigkeit:

1954 - 1960	Volksschule Babenhausen
1960 - 1964	Realschule Krumbach
1964 - 1966	Praktikum im Forschungslabor der chem.-pharm. Firma Mack in Illertissen
1966 - 1968	Naturwiss.-Techn. Akademie Isny
Sept. 1968 - Febr. 1969	Forschungslabor der Degussa in Konstanz
1969	Naturwiss.-Techn. Akademie Isny
Jan. 1970 - Mai 1970	Ingenieurarbeit am Chemischen Institut der Universität Tübingen und Ablegung der staatl. Chemieingenieurprüfung
1970 - 1971	Wehrdienst
ab Nov. 1971	Studium der Chemie an der Universität München
Mai 1973	Diplomchemiker-Vorprüfung
Jan. 1975	Diplomchemiker-Hauptprüfung
Febr. 1975 - Sept. 1975	Diplomarbeit am Anorganisch-chemischen Institut der Universität München bei Prof.Dr.W.Beck
ab Sept. 1975	Doktorarbeit bei Prof.Dr.W.Beck
seit Sept. 1977	Verwalter einer wissenschaftlichen Assistenten- stelle

